

KEMIJSKA KINETIKA

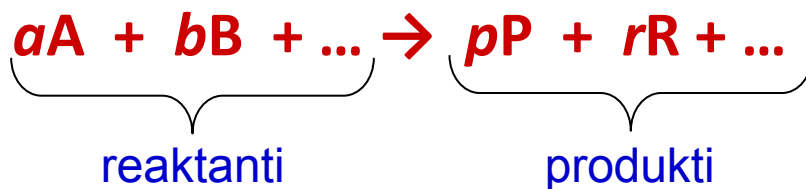
KEMIJSKA KINETIKA – grana kemije koja se bavi proučavanjem brzina kemijskih reakcija i detaljnim opisom događaja na molekularnoj razini koji zajedno čine kemijsku reakciju – tzv. ***reakcijskim mehanizmima***.

ZNAČENJE KEMIJSKE KINETIKE

- **Efikasno sprovođenje procesa u industrijskim pogonima**
- **Dedukcija mehanizma kemijskih reakcija iz rezultata mjerenja brzine reakcije**
Mehanizam reakcije je slijed molekularnih zbivanja opažen pri pretvorbi reaktanata u produkte
- **Razumijevanje molekularnih transformacija pri sudaru molekula reaktanata**

KEMIJSKA REAKCIJA

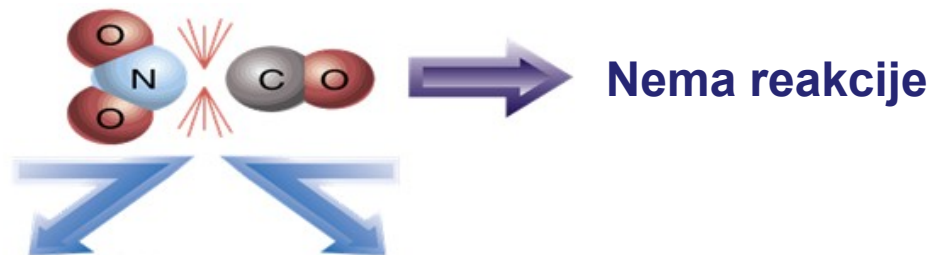
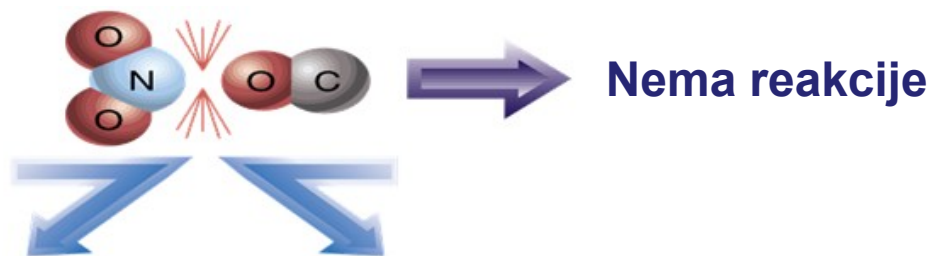
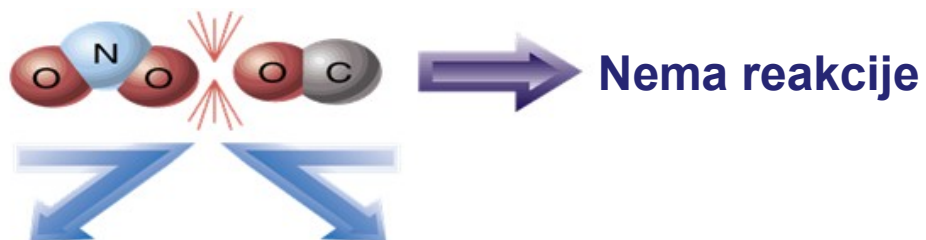
- promjena vrste i množine tvari u sustavu
- način uravnoteženja termodinamičkog sustava tj. minimiziranje *Gibbsove slobodne energije* pri uvjetima stalnog tlaka i temperature



Razlikujemo: *naprednu reakciju* \rightarrow (s lijeva na desno)
povratnu reakciju \leftarrow (s desna na lijevo)

KEMIJSKA REAKCIJA - nastavak

- Nužan ali ne i dovoljan uvjet da dođe do kemijske reakcije je sudar čestica koje međusobno reagiraju
- Čestice moraju imati minimalnu relativnu kinetičku energiju da bi pri sudaru dale novu vrstu tj. produkt(e) – **energija aktivacije**
- Čestice se moraju sudariti s odgovarajućom orijentacijom da bi došlo do cijepanja veza u reaktantima i stvaranja novih u produktima – **prostorni ili sterički faktor**

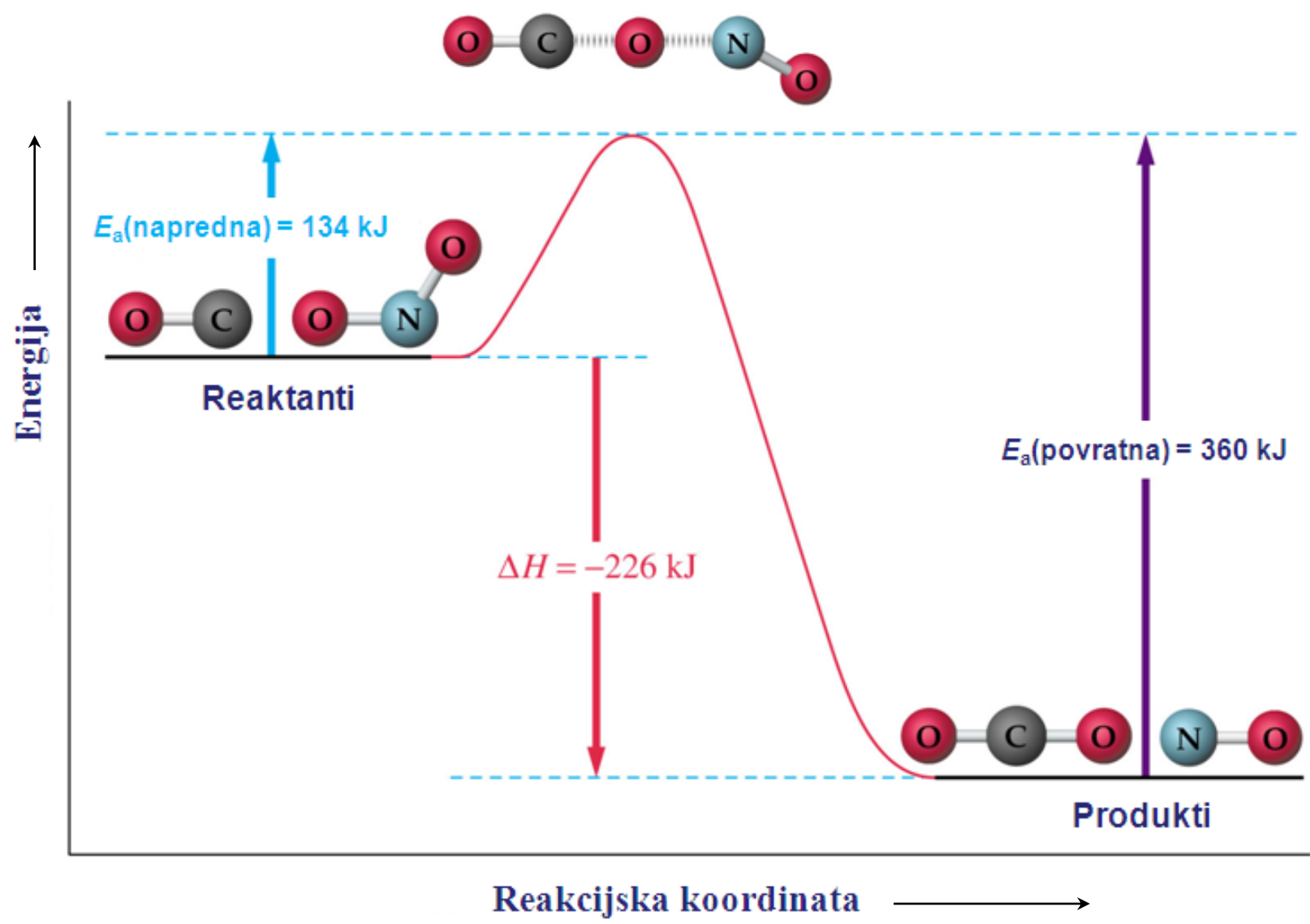


Elastični sudari



Uspješan sudar

Energija aktivacije, E_a – minimalna energija potrebna da bi došlo do uspješnog sudara



DOSEG ILI NAPREDAK REAKCIJE

$$\xi = \frac{\frac{n_{\text{produkti}}}{\nu_{\text{produkti}}}}{\frac{n_{0\text{-reaktant}}}{\nu_{\text{reaktant}}}}$$

Ako su reakcija odvija u otopini pa je $dV \cong 0$, umjesto množina možemo koristiti koncentracije sudionika reakcije.

$$\xi = \frac{\frac{n_{\text{produkti}}}{\nu_{\text{produkti}} \times V}}{\frac{n_{0\text{-reaktant}}}{\nu_{\text{reaktant}} \times V}} \quad \Rightarrow \quad \xi = \frac{\frac{c_{\text{produkti}}}{\nu_{\text{produkti}}}}{\frac{c_{0\text{-reaktant}}}{\nu_{\text{reaktant}}}}$$



Pri $\xi = 0$ $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}] = [\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}]_0$
 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0$

Ako je $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}]_0 \leq [\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ reakcijski doseg je:

$$\xi = \frac{[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OOCCH}_3]}{[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}]_0}$$

Ako je $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 \leq [\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}]_0$ reakcijski doseg je:

$$\xi = \frac{[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OOCCH}_3]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}$$

KEMIJSKA TERMODINAMIKA – hoće li se neka kemijska reakcija dogoditi ili ne?

KEMIJSKA KINETIKA – kojom brzinom se jedanput pokrenuta kemijska reakcija odvija

Primjer: **Oksidacija glukoze**



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ = -2816 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -2.885 \text{ kJ/mol}$$

$$T\Delta S^\circ \text{ ili } \Delta S^\circ \text{ je (+)}$$

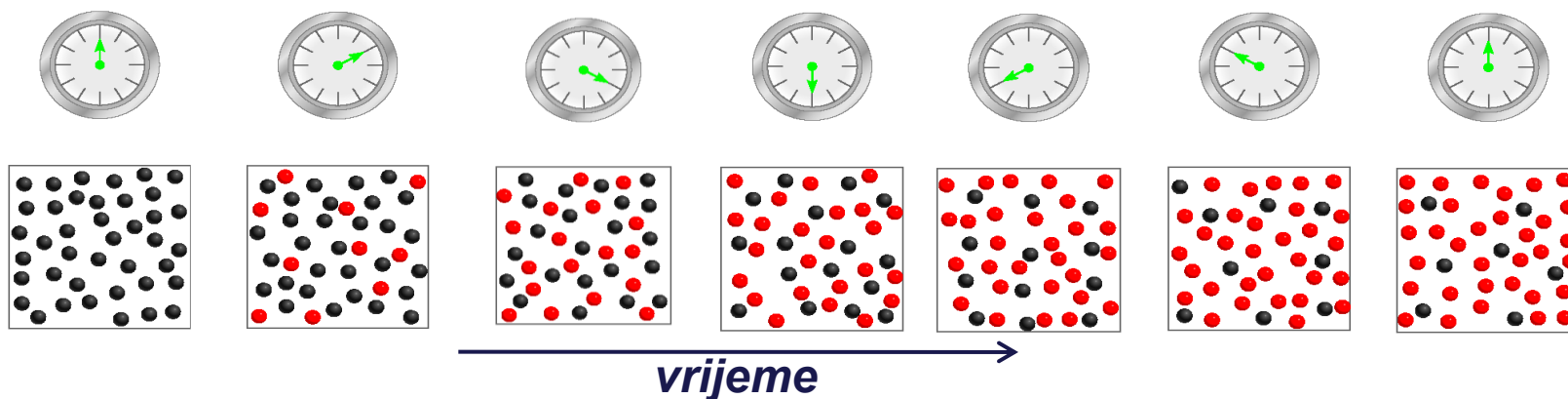
Spontana i
egzotermna reakcija

ALI ! SPORA

FAKTORI KOJI UTJEČU NA BRZINU KEMIJSKE REAKCIJE

- 1. Koncentracija reaktanata**
- 2. Priroda reaktanata i produkata**
- 3. Temperatura**
- 4. Katalizatori**

BRZINA KEMIJSKE REAKCIJE



– množina reaktan(a)ta koja se u jedinici vremena pretvori u produkt(e) kemijske reakcije

$$R = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (\text{mol s}^{-1})$$

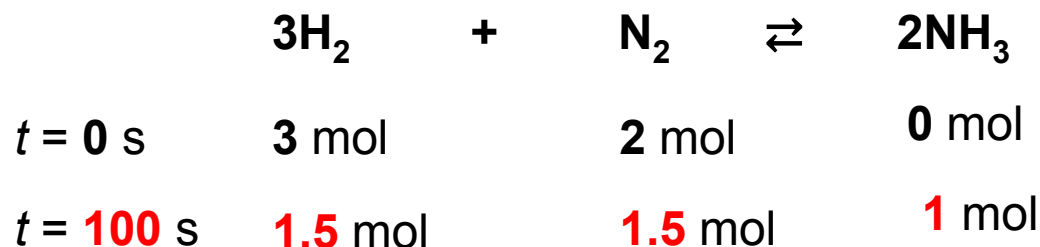
Kod $dV \cong 0$ (reakcije u otopini):

$$R = \frac{1}{\nu_i} \frac{\frac{dn_i}{V}}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})$$

c je koncentracija sudionika reakcije izražena jedinicom mol dm^{-3}

Zašto se u nazivniku nalazi ν_i ?

Primjer:



$$R_{\text{H}_2} = \frac{1.5 - 3.0}{100} = -0.015 \text{ mol/s}$$

$$R_{\text{N}_2} = \frac{1.5 - 2.0}{100} = -0.005 \text{ mol/s}$$

$$R_{\text{NH}_3} = \frac{1.0 - 0.0}{100} = +0.01 \text{ mol/s}$$

$$R_{\text{H}_2} = \frac{-0.015}{-3} = 0.005 \text{ mol/s}$$

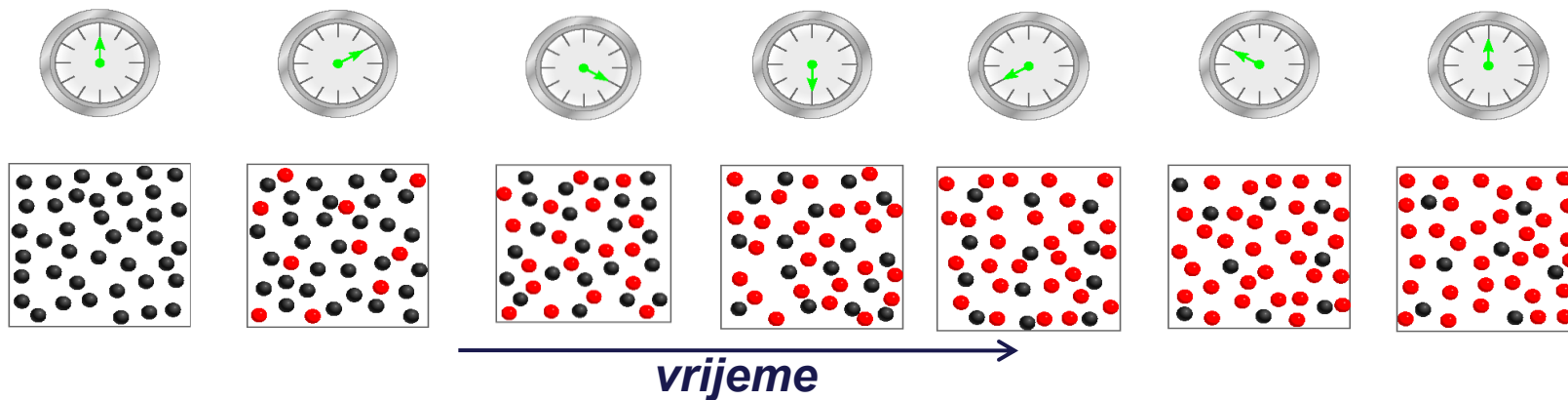
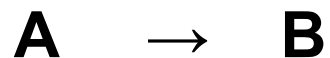
$$R_{\text{N}_2} = \frac{-0.005}{-1} = 0.005 \text{ mol/s}$$

$$R_{\text{NH}_3} = \frac{+0.01}{+2} = +0.01 \text{ mol/s}$$

$$R = 0.005 \text{ mol/s}$$

Dijeljenjem s vrijednošću stehiometrijskog koeficijenta osiguravamo **neovisnost brzine** kemijske reakcije o **izboru sudionika** reakcije kojem ćemo promatrati (**mjeriti**) promjenu koncentracije.

BRZINA KEMIJSKE REAKCIJE

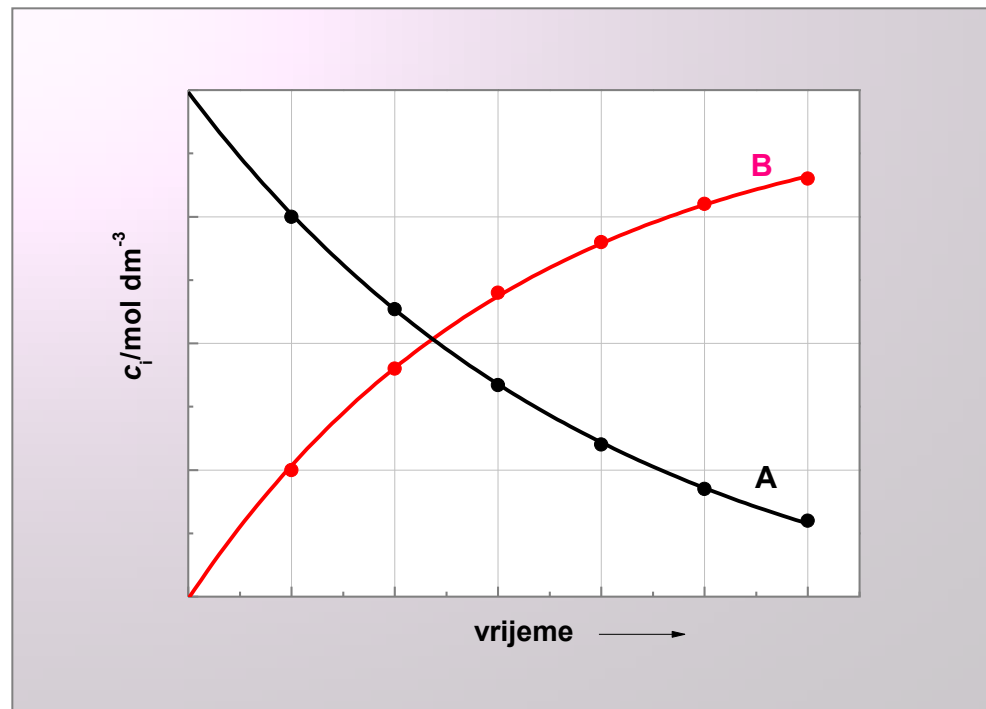


Brzina trošenja reaktanata

$$R_A = -\frac{dc_A}{dt}$$

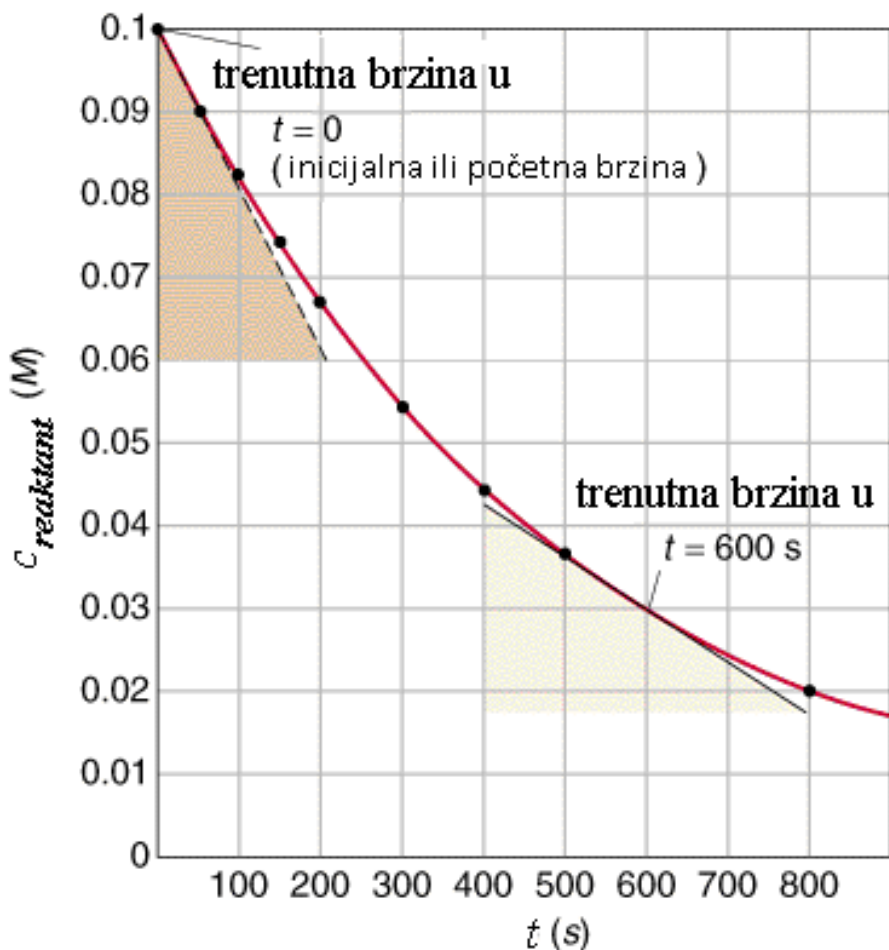
Brzina nastajanja produkata

$$R_B = +\frac{dc_B}{dt}$$



Početna, trenutačna i prosječna brzina kemijske reakcije

A → **B**

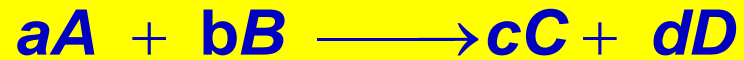


$$\begin{aligned} \text{prosječna brzina} &= - \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \\ &= - \frac{[B]_{\text{konačna}} - [B]_{\text{početna}}}{t_{\text{konačno}} - t_{\text{početno}}} \end{aligned}$$

trenutnu brzinu određuje nagib tangente u točno određenoj točki krivulje

$$R = \frac{1}{\nu_i} \frac{\frac{dn_i}{dt}}{V} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc}{dt}$$

ZAKON BRZINE I KONSTANTA BRZINE REAKCIJE



$$R = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{dc_C}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dc_D}{dt}$$

Koncentracija reaktanata se smanjuje tijekom odvijanja reakcije – **brzina kemijske reakcije ovisi o vremenu!**

Brzina reakcije proporcionalna je koncentracijama reaktanata, $R \propto c_R$, a konstanta proporcionalnosti, k , naziva se **konstanta brzine reakcije** ili specifična brzina reakcije (neovisna o koncentraciji ali ovisi o temperaturi)


$$R = k \times c_A^m \times c_B^n$$

Zakon brzine – kvantitativno izražavanje brzine kemijskih promjena

RED REAKCIJE



$$R = k \times c_A^m \times c_B^n$$

➤ Eksponenti m i n predstavljaju **red reakcije** s obzirom na reaktant A odnosno red reakcije s obzirom na reaktant B.

➤ **Ukupan red reakcije = $m + n$**

➤ Red reakcije se određuje eksperimentalno iz oblika krivulje koja pokazuje ovisnost koncentracije reaktanata ili produkata o vremenu

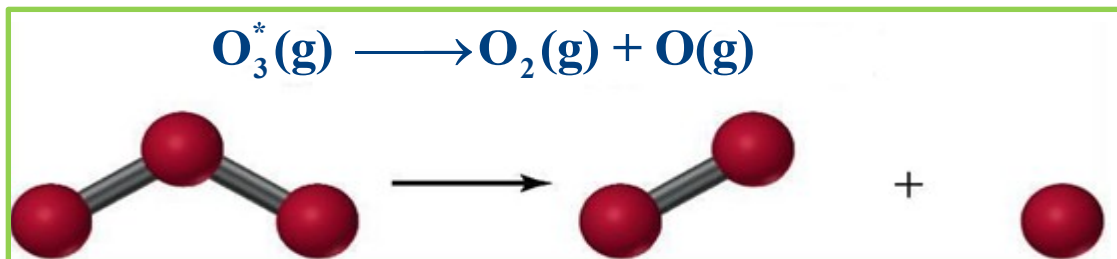
➤ Red reakcije može biti bilo koji racionalni broj

➤ Zbog pojednostavljenja obrade podataka eksperimentalni se red reakcije pokušava maksimalno približiti najmanjem cijelom broju.

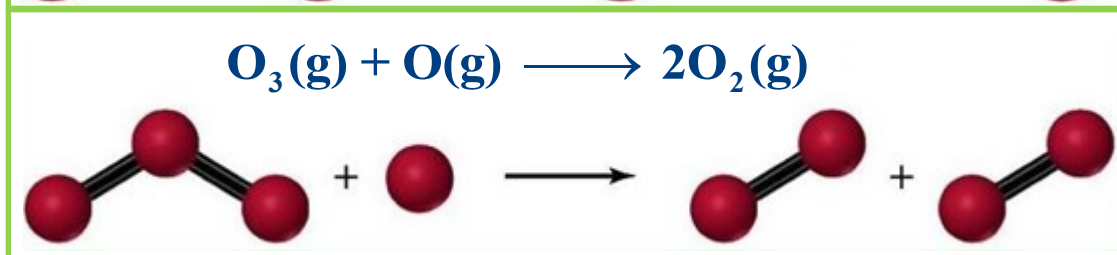
ELEMENTARNE REAKCIJE

- Reakcije koje se odvijaju u jednom koraku.
- U elementarnim reakcijama red reakcije je brojčano jednak zbroju stehiometrijskih koeficijenata reaktanata tj. **molekulnosti reakcije**.

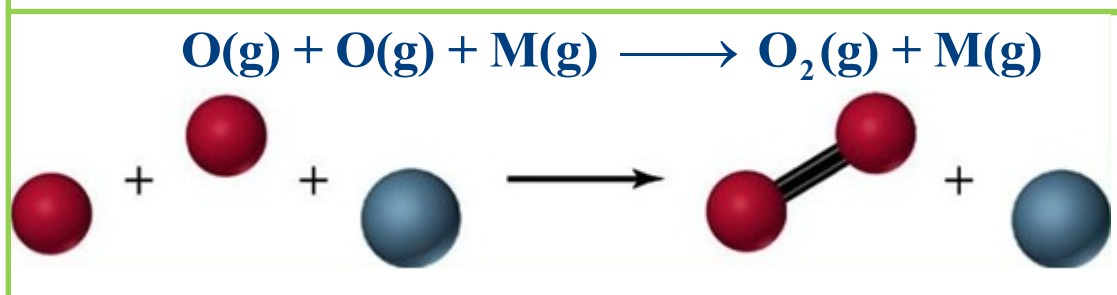
- **Monomolekulna**



- **Bimolekulna**



- **Trimolekulna**
(vrlo rijetko opažene)



- viša molekulnost *nije* opažena

Ako se molekulnost i red reakcije ne podudaraju, reakcija nije elementarna nego mora biti **složena**, tj. sastoji se od više koraka.

- red reakcije nije jednak molekulnosti
- eksperimentalni zakoni brzine reakcije sadrže koncentracijske eksponente koji ne moraju biti cijeli brojevi (primjer: $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{HD}$, u prisutnosti argona
 $R = k [\text{H}_2]^{0.38} [\text{D}_2]^{0.66} [\text{Ar}]^{0.98}$)
- red reakcije ne mora biti stalan nego može ovisiti o koncentraciji reaktanata i/ili produkata

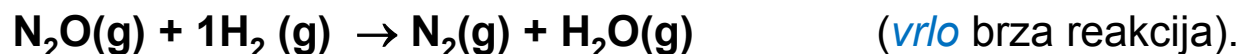
Primjer: reakcijska molekulnost je manja od zbroja stehiometrijskih koeficijenata reaktanata:



Izmjerena brzina reakcije je definirana jednadžbom: $R = k [\text{NO}(\text{g})]^2 [\text{H}_2(\text{g})]^1$

Objašnjenje:

Predloženi reakcijski mehanizam:



REAKCIJE PRVOG REDA



Diferencijalni izraz kinetike prvog reda

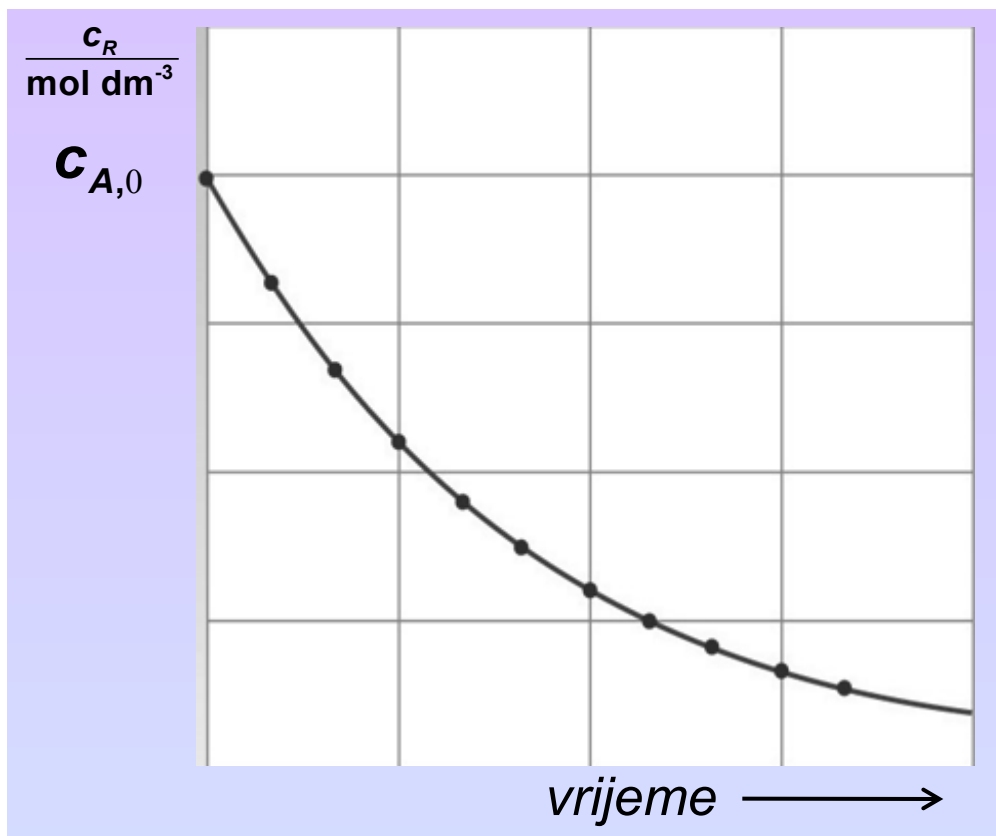
$$R = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A$$



$$-\frac{dc_A}{c_A} = kdt$$

pri $t = 0$, $c_A = c_{A,0}$

pri $t = t$, $c_A = c_{A,t}$



REAKCIJE PRVOG REDA

Integriranjem:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -k \int_{t=0}^t dt$$



$$\ln c_{A,t} - \ln c_{A,0} = -kt$$

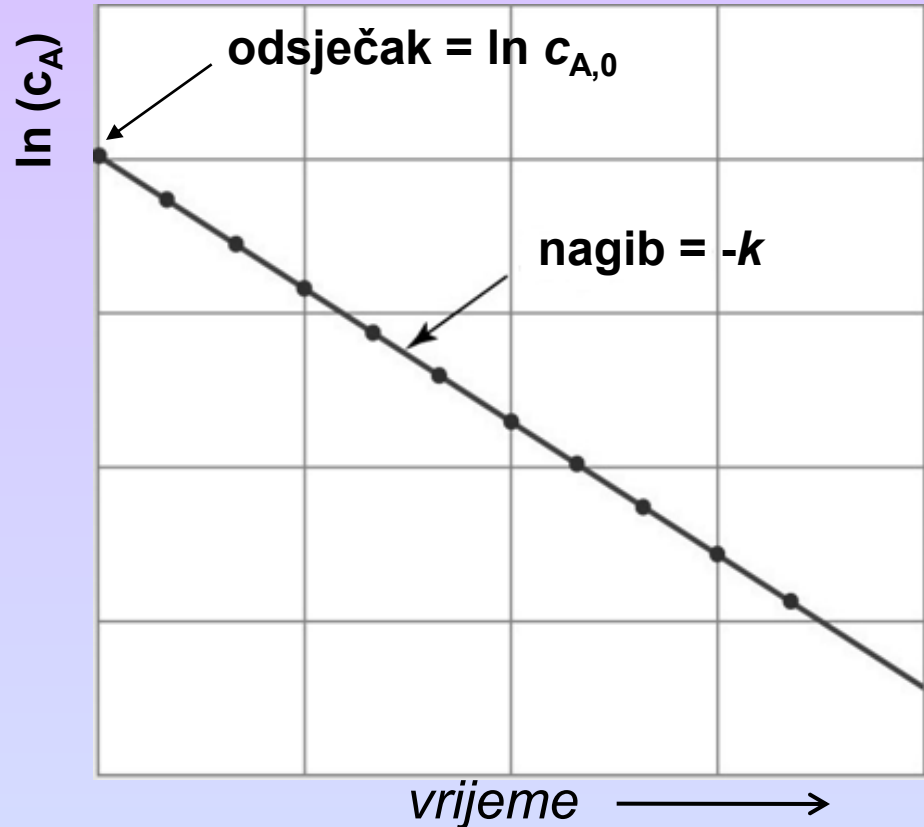


$$\ln c_{A,t} = -kt + \ln c_{A,0}$$

$$y = bx + a$$

Integrirani izraz kinetike prvog reda

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln x$$



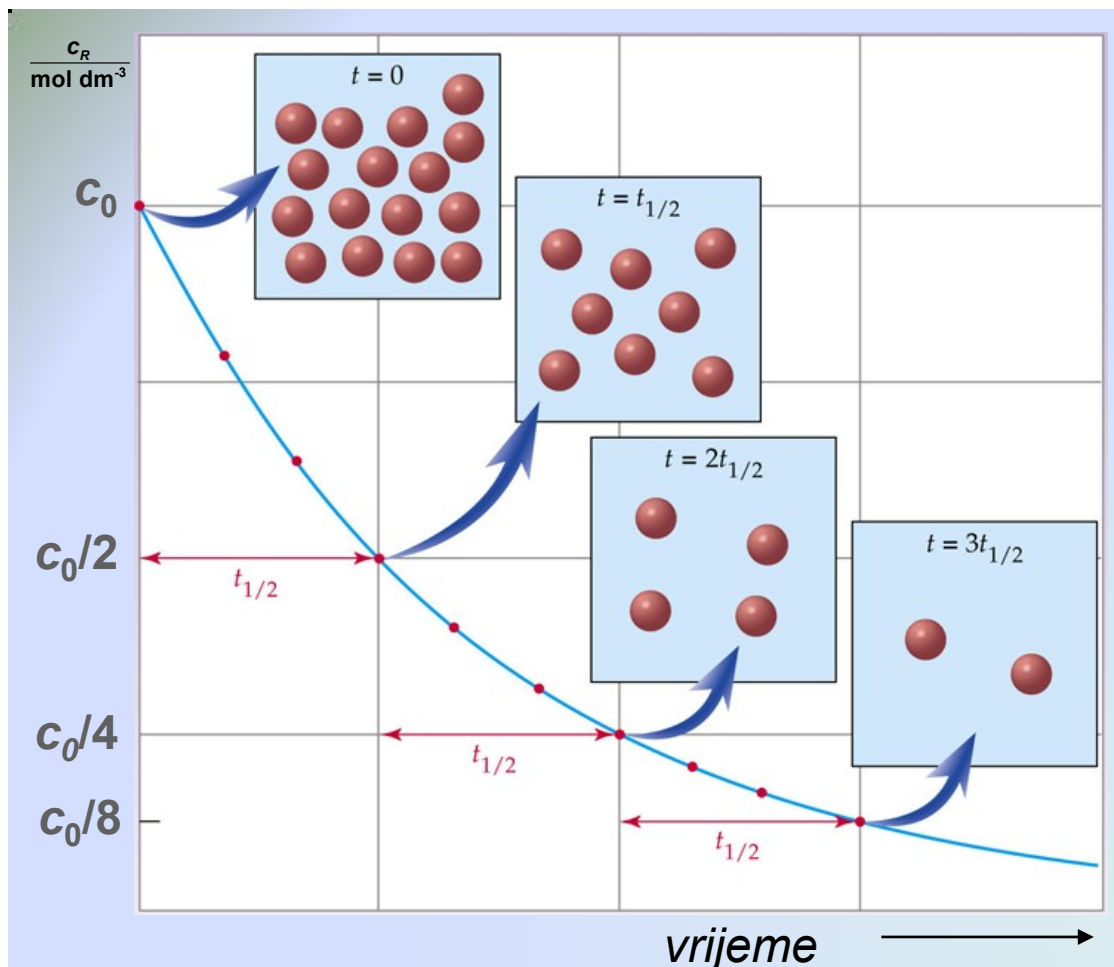
REAKCIJE PRVOG REDA- poluvrijeme reakcije, $t_{1/2}$

– vrijeme potrebno da se koncentracija reaktanta smanji na polovicu početne vrijednosti

$$c_{A,t_{1/2}} = \frac{1}{2} c_{A,0}$$

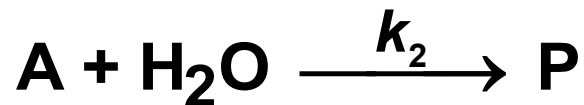
Za reakciju prvog reda

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



najčešće korišteni red reakcije u kinetici, a i sve reakcije višeg reda pokušavaju svesti na uvjete pseudo-prvog reda.

REAKCIJE PSEUDO PRVOG REDA



Početna koncentracija A je $[\text{A}]_0$ i $[\text{H}_2\text{O}]_0 \gg [\text{A}]_0$

⇒ $[\text{H}_2\text{O}]$ se ne mijenja značajno s vremenom pa je brzina proporcionalna $[\text{A}]$

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{A}][\text{H}_2\text{O}] = k'[\text{A}]$$

$$k' = k_2[\text{H}_2\text{O}]$$

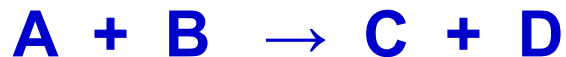
$$-\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = k' \int_{t=0}^t dt \quad \Rightarrow \quad [\text{A}] = [\text{A}]_0 e^{-k't}$$

$$\ln[\text{A}] = -k't + \ln[\text{A}]_0$$

Najčešće korišteni red reakcije.

Teorija sudara reakcijske brzine

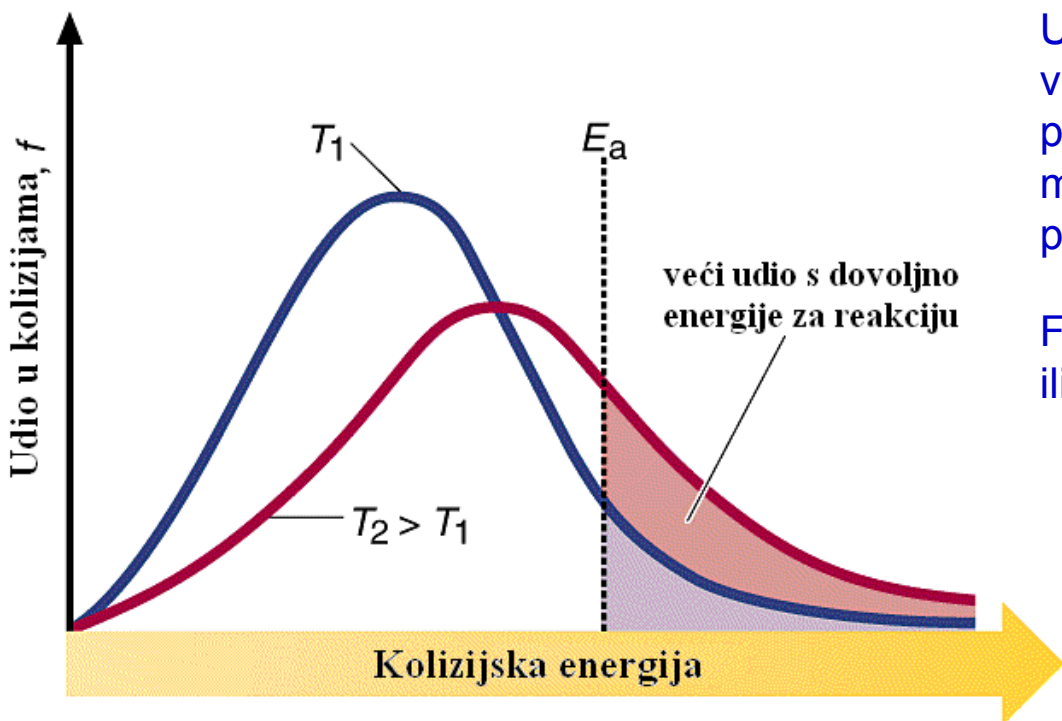
do kemijske reakcije može doći samo pod uvjetom ako je zbroj energija sudarajućih molekula dovoljan da dođe do kidanja postojećih veza u molekulama.



$$R = k[A][B]$$

k predstavlja umnožak od:

- udjela sudara u kojima molekule imaju međusobno zahtijevane orijentacije,
- učestalosti sudaranja (sudarne frekvencije)
- udjela sudara sa zahtijevanim minimumom energije.



Udio sudara s energijom jednakom ili većom od aktivacijske povećava se s povišenjem temperature jer se prosječna molekularna brzina povećava s povišenjem temperature.

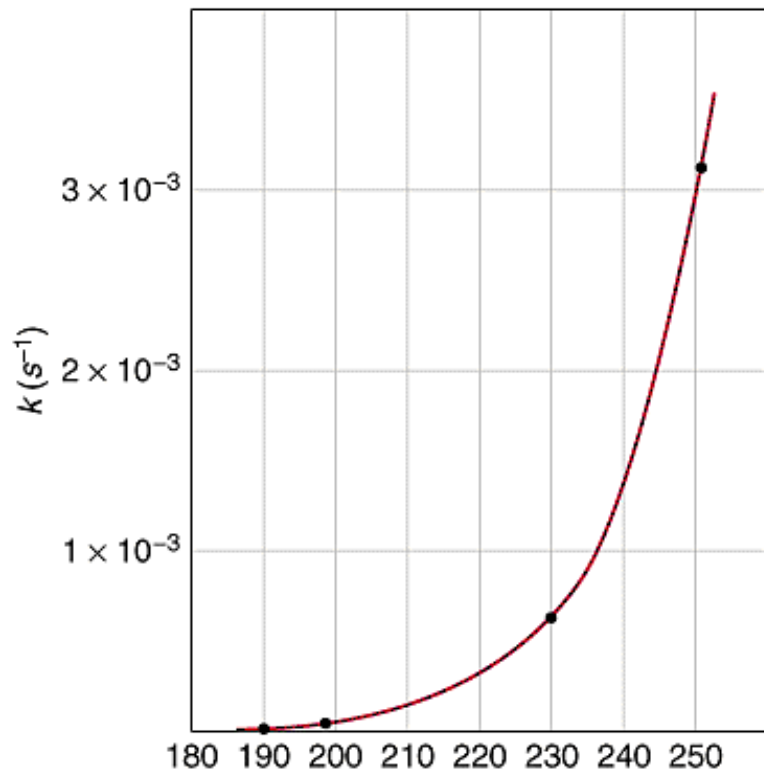
Frakcija molekula koje imaju energiju jednaku ili veću od E_a dana je izrazom

$$f = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

frekvencijski faktor (čimbenik učestalosti sudara)

OVISNOST BRZINE O TEMPERATURI

- Većina kemijskih reakcija ubrzava s porastom temperature
- Temperaturna ovisnost brzine nije linearna



Arrheniusova jednažba

Arrhenius - većina eksperimentalnih podataka reakcijskih brzina pokorava se jednažbi koja se temelji na tri čimbenika:

- udjelu molekula koje posjeduju energiju jednaku ili veću od aktivacijske energije, E_a
- *udjelu broja sudara* molekula koji se zbivaju u jedinici vremena
- udjelu sudara u kojima su molekule u trenutku sudara povoljno prostorno usmjerenje.

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

E_a aktivacijska energija (J/mol)

R opća plinska konstanta ($8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$)

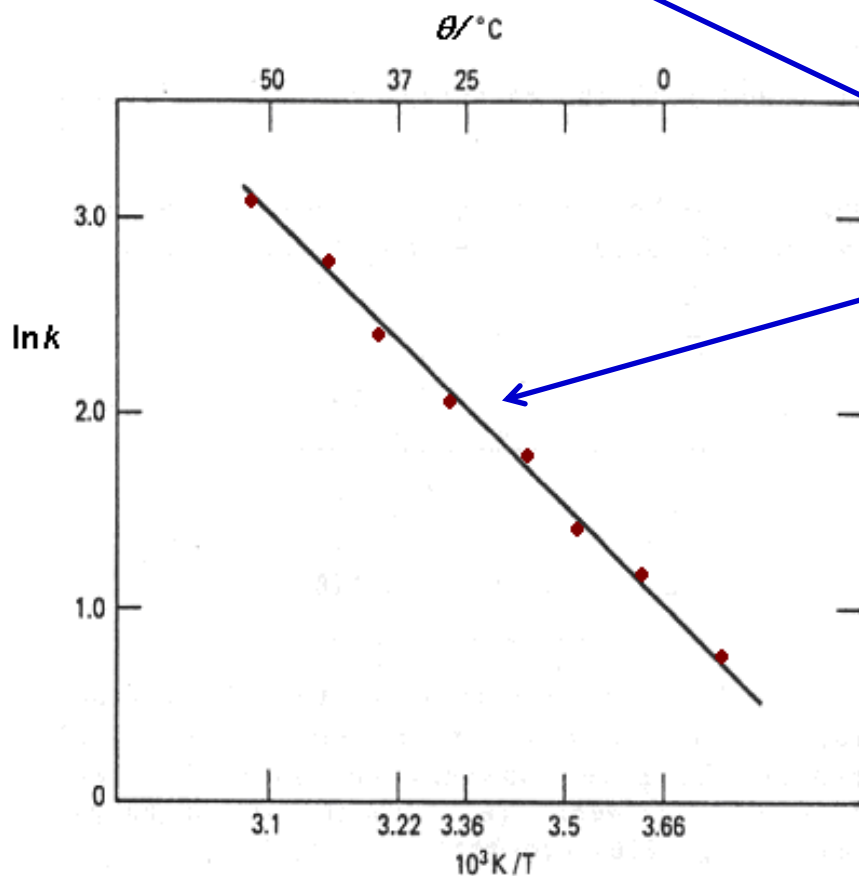
T termodinamička temperatura

A Arrheniusov frekvencijski faktor

Arrheniusova jednađba je eksponencijalna jednađba koja se koristi u logaritamskom obliku.

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

Energija aktiviranja je najmanja energija koju moraju posjedovati reaktanti da bi se odvijala reakcija a izražava se jedinicom J mol^{-1} i po svojoj prirodi uvijek mora biti **veća od 0**.



Koeficijent smjera pravca brojčano jednak $-E_a/R$

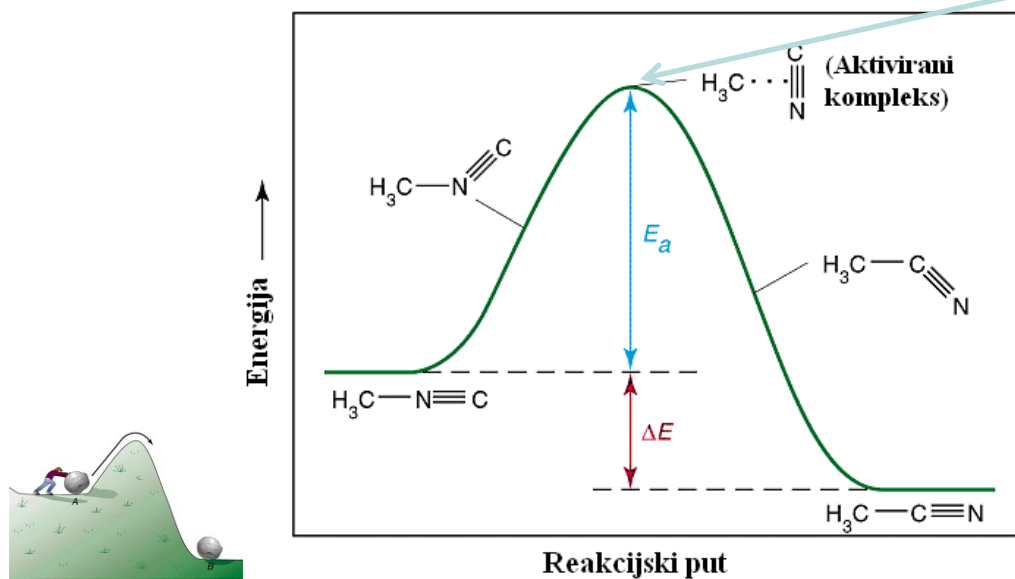
Arrheniusov **predeksponencijalni** faktor **A** ima jedinicu s^{-1} , pa se još zove i **frekvencijski faktor**.

A pokazuje koliko često se molekule sudaraju kad su koncentracije reaktanata 1 mol/L i jesu li molekule u sudarima **orijentirane** na ispravan način.

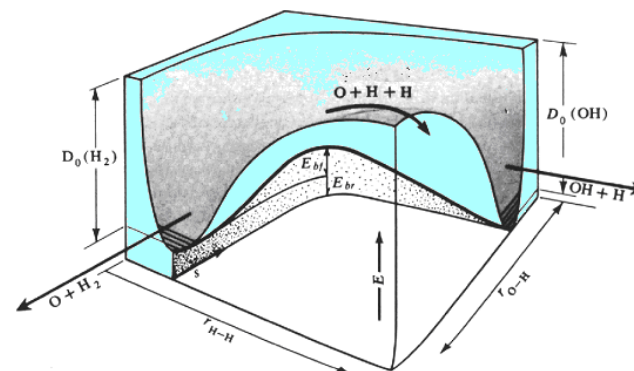
Interpretacija kinetičkih rezultata - Teorija prijelaznog stanja

Eyringov model

Na putu reakcije pretvorbe Reaktanti → Produkti postoji energijska barijera stvaranja *aktiviranog kompleksa A[#]*, a na najvišem mjestu te barijere nalazi se tzv. *prijelazno stanje*.

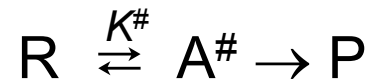


„Trodimenzionalni“ model za reakciju $\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{OH}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$.



Aktivirani kompleks se stvori izuzetno brzo i za čitavo vrijeme reakcije u *ravnoteži* je s reaktantom R.





Konstanta ravnoteže stvaranja aktiviranog kompleksa definirana je kao svaka druga konstanta ravnoteže:

$$K^\# = \frac{[A^\#]}{[R]}$$

Koncentracija aktiviranog kompleksa je tijekom reakcije izuzetno mala, pa se može ustvrditi da su brzine nastajanja produkta i nestajanja reaktanta jednake!

$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[R]}{dt} = v^\# [A^\#] = v^\# K^\# [R] = k[R]$$

$$v^\# = \frac{RT}{hN_A}$$

$$K^\# = e^{-\frac{\Delta G^\#}{RT}}$$

slobodna energija aktiviranja

entalpija aktiviranja

$$k = \frac{RT}{hN_A} e^{-\frac{\Delta G^\#}{RT}} = \frac{RT}{hN_A} e^{-\frac{\Delta H^\# - T\Delta S^\#}{RT}}$$

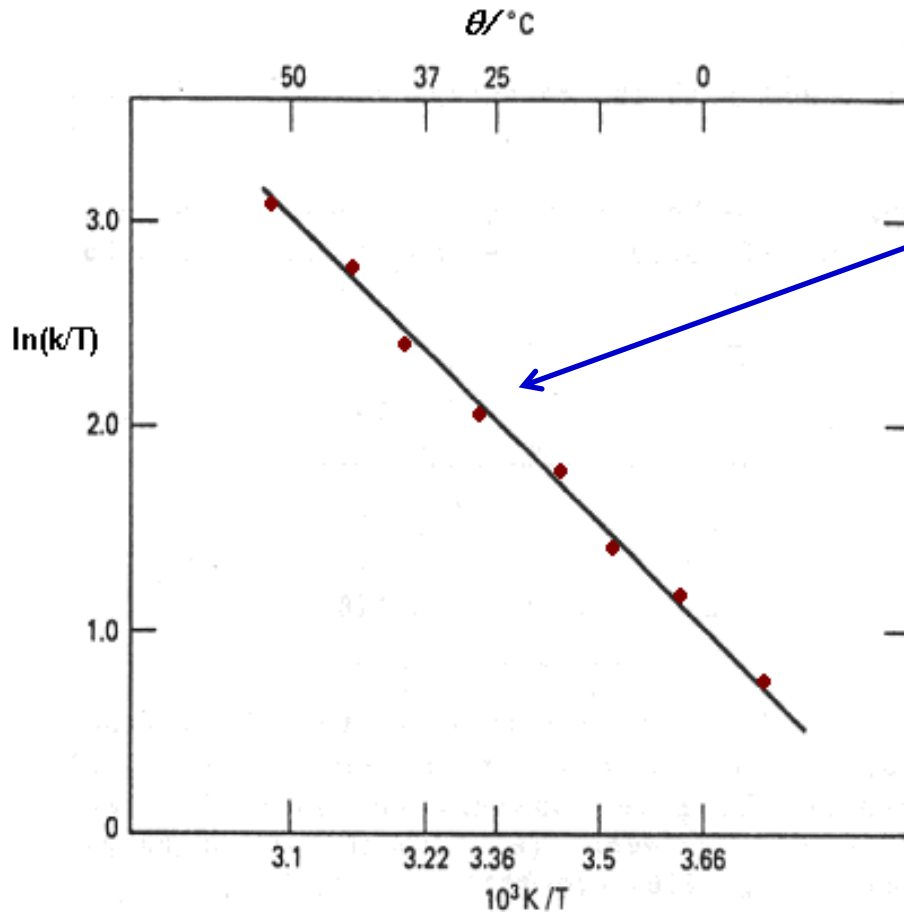
entropija aktiviranja

Eyringova jednadžba

$$k = \frac{RT}{hN_A} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{RT}{hN_A} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{RT}}$$

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \frac{R}{hN_A}$$

$$y = ax + b$$

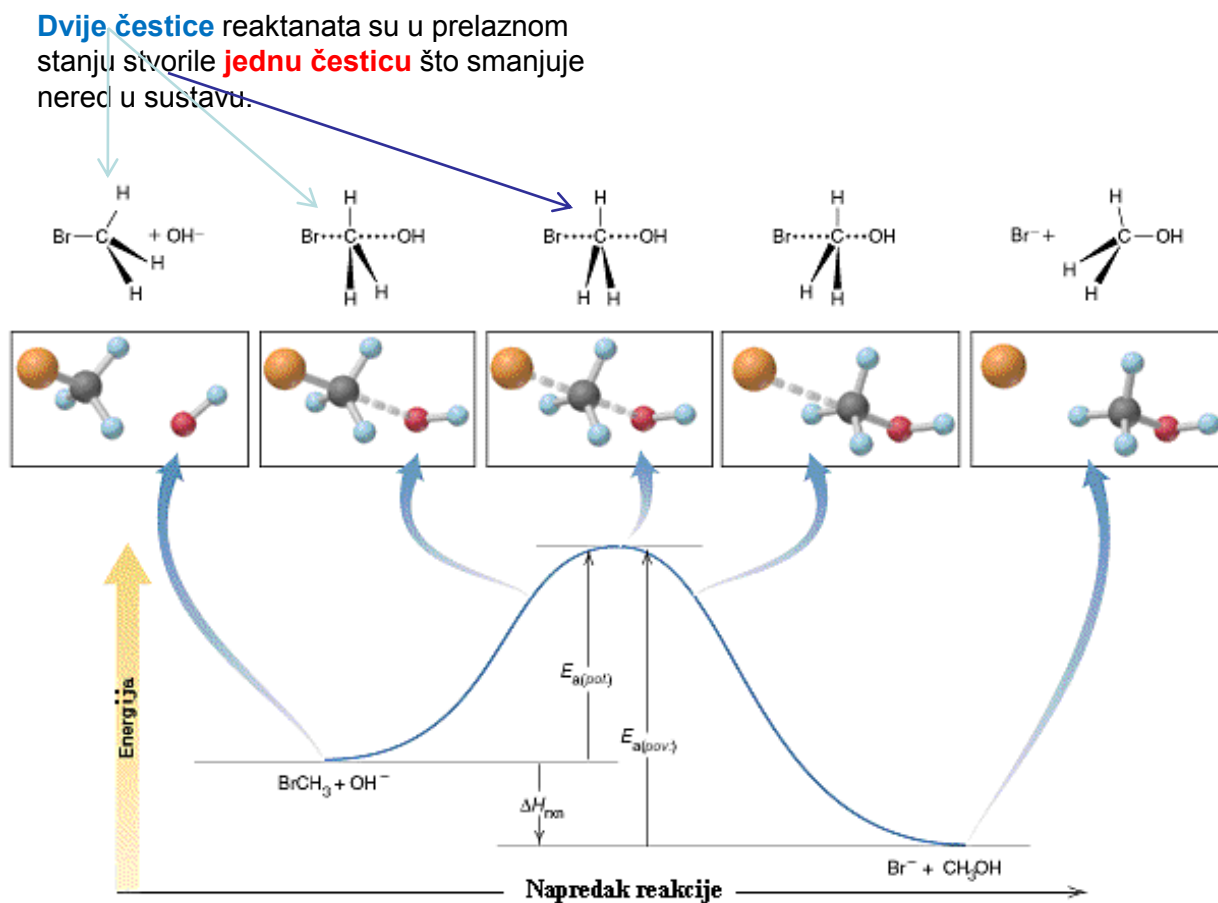


Koeficijent smjera pravca
brojčano jednak $-\Delta H^\ddagger/R$

Odsječak brojčano jednak
 $(\Delta S^\ddagger/R) + (\ln R/hN_A)$

Prikaz ovisnosti $\log(k/T)$ o recipročnoj temperaturi prema Eyringovoj jednadžbi.

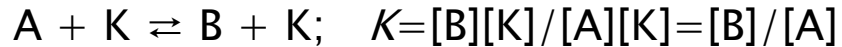
Entropija aktiviranja (ΔS^\ddagger) pokazuje je li aktivirano stanje sređenije ili nesređenije od reaktanata.



Reakcija s *negativnom* vrijednosti ΔS^\ddagger

Kataliza

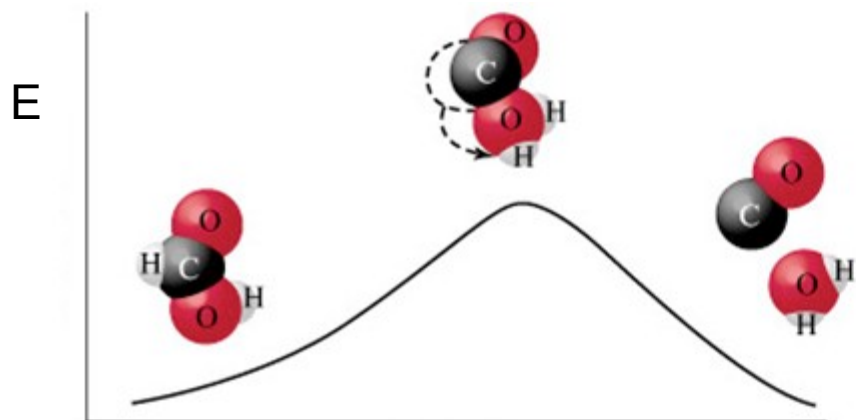
Katalizator je tvar koja *povećava* konstantu *brzine* reakcije (tj. *smanjuje* $\Delta G^\#$ reakcije) a ne mijenja konstantu ravnoteže, tj. *ne mijenja* $\Delta_r G^\circ$.



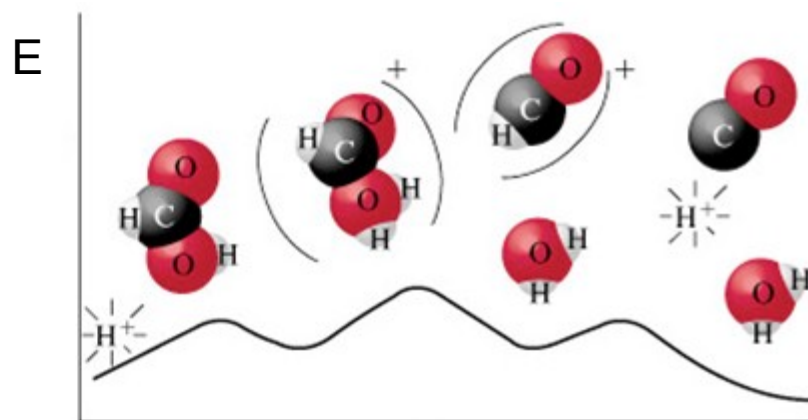
Vrste katalitičkih reakcija:

- *Homogena kataliza*
- *Heterogena kataliza*
- *Enzimski kataliza*

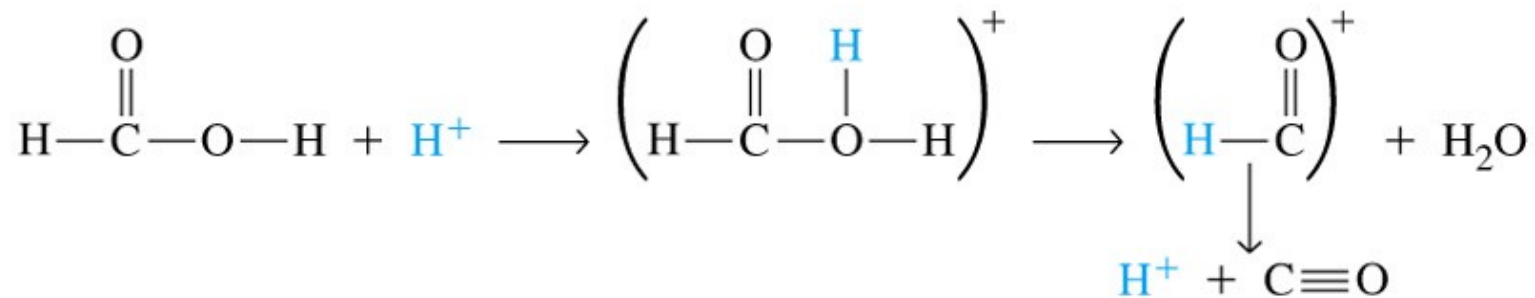
➤ *Homogena kataliza*



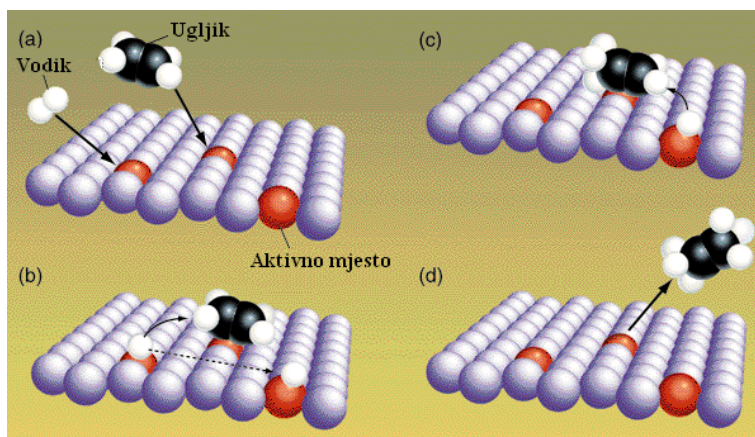
nekatalizirana reakcija



katalizirana reakcija



Heterogena kataliza



Hidriranje etena

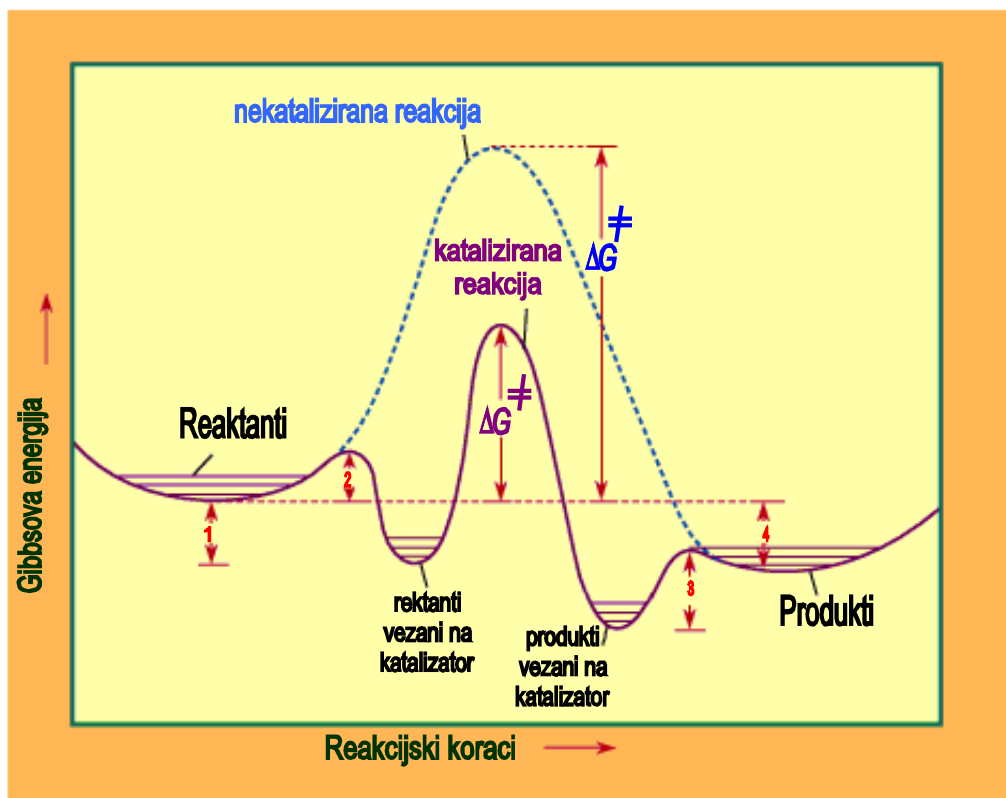
Reaktanti se adsorbiraju na površinu pa je $\Delta_{\text{ads.}} S < 0$ (vezivanjem supstrata za katalizator stvara se red) pa prema II termodinamičkom zakonu to ne bi smio biti spontani proces.

I $\Delta_{\text{ads.}} H < 0$ (egzotermna reakcija zbog stvaranja veza) pa u okolinu oslobođena toplina povećava entropiju svemira i proces je spontan.

U heterogenoj katalizi važna je **površina katalizatora!**

Objašnjenje katalize teorijom prijelaznog stanja

Djelovanje katalizatora - **smanjenje slobodne energije aktiviranja** pretvorbe reaktanata u produkte, tj. smanjenje Gibbsove energije aktiviranog kompleksa



Prikaz promjene slobodne energije u ovisnosti o reakcijskoj koordinati za nekataliziranu i kataliziranu reakciju. Brojevi simboliziraju:

1 $\equiv \Delta_r G^\circ$ vezivanja reaktanata na katalizator

2 \equiv slobodna energija aktiviranja reakcije vezivanja reaktanata za katalizator

3 \equiv slobodna energija aktiviranja reakcije oslobađanja produkata s katalizatora

4 $\equiv \Delta_r G^\circ$ za ukupnu reakciju