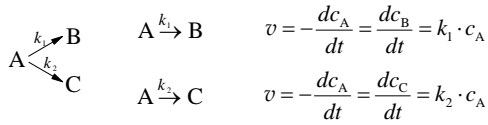


Usporedne (paralelne) reakcije

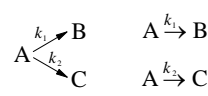


Ako su obje reakcije prvog reda.

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A + k_2 \cdot c_A = (k_1 + k_2) \cdot c_A \quad k = k_1 + k_2$$

Kinetička kontrola reakcije: $\frac{c_{B,\infty}}{c_{C,\infty}} = \frac{k_1}{k_2}$

Usporedne (paralelne) reakcije

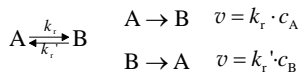


$$c_{A,t} = c_{A,0} \cdot e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$c_{B,t} = \frac{k_1 \cdot c_{A,0}}{k_1 + k_2} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

$$c_{C,t} = \frac{k_2 \cdot c_{A,0}}{k_1 + k_2} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

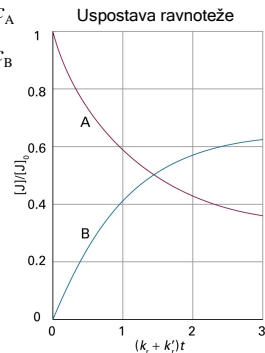
Povratne (reverzibilne) reakcije



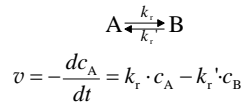
Ako su obje reakcije prvog reda:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_r \cdot c_A - k_r' \cdot c_B$$

$$K = \frac{c_{B,\infty}}{c_{A,\infty}} = \frac{k_r}{k_r'}$$

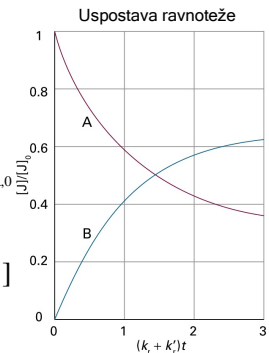


Povratne (reverzibilne) reakcije

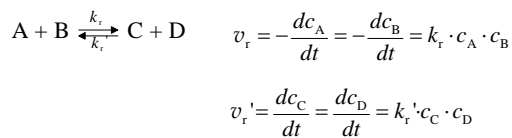


$$c_{A,t} = \frac{k_r \cdot e^{-(k_r+k_r')t} + k_r' \cdot c_{A,0}}{k_r + k_r'}$$

$$c_{B,t} = \frac{k_r \cdot c_{A,0}}{k_r + k_r'} \cdot [1 - e^{-(k_r+k_r')t}]$$



Povratne (reverzibilne) reakcije

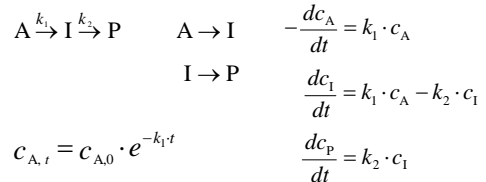


$$v = k_r \cdot c_A \cdot c_B - k_r' \cdot c_C \cdot c_D$$

U ravnoteži je:

$$K = \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = \frac{k_r}{k_r'}$$

Uzastopne (konsekutivne) reakcije

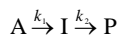


$$c_{A,t} = c_{A,0} \cdot e^{-k_1 t}$$

$$c_{I,t} = c_{A,0} \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$c_{P,t} = c_{A,0} \cdot \left[1 + \frac{k_1 \cdot e^{-k_2 t} - k_2 \cdot e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right]$$

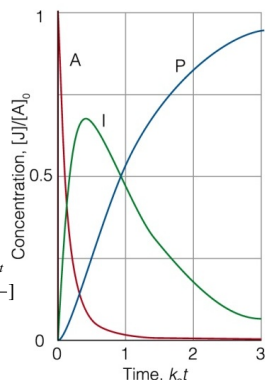
Uzastopne (konsekutivne) reakcije



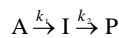
$$c_{A,t} = c_{A,0} \cdot e^{-k_1 t}$$

$$c_{I,t} = c_{A,0} \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$c_{P,t} = c_{A,0} \cdot \left[1 - \frac{k_1 \cdot e^{-k_2 t} - k_2 \cdot e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right]$$



Ustaljeno stanje

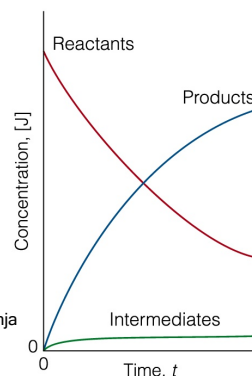


Ako je $k_2 \gg k_1$

Koncentracija intermedijera I je neko vrijeme mala i približno konstantna.

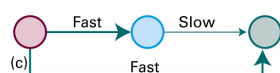
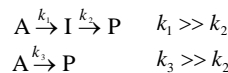
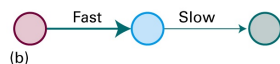
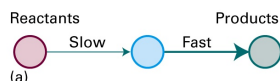
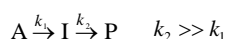
$$\frac{dc_I}{dt} \approx 0$$

Ustaljeno stanje je ograničenog trajanja za razliku od ravnoteže.

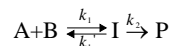


Korak koji određuje brzinu reakcije

Najsporija elementarna reakcija koja kontrolira ukupnu brzinu reakcije.



Reakcije iz predravnoteže



Ako je uspostava ravnoteže brža u odnosu na stvaranje produkta:

$$\frac{dc_P}{dt} = K \cdot k_2 \cdot c_A \cdot c_B = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} \cdot c_A \cdot c_B$$

Arrheniusova jednadžba

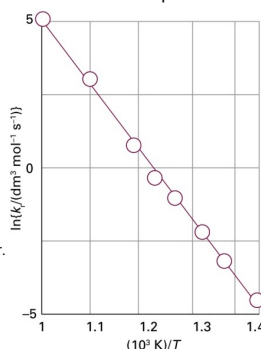
Opisuje izmjerenu (empirijsku) ovisnost konstante brzine o temperaturi.

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

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

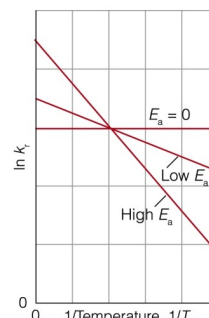
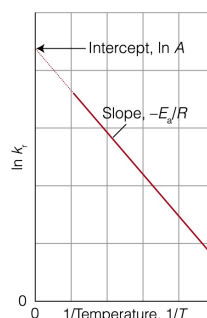
A - preeksponencijalni (frekvencijski) faktor.

E_a - energija aktivacije.



Arrheniusova jednadžba

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$



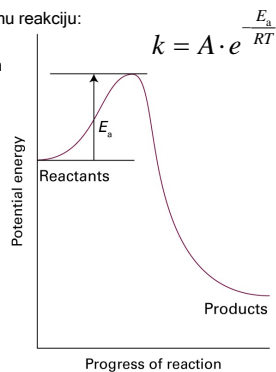
Interpretacija Arrheniusove jednačbe

Potencijalna energija za egzotermnu reakciju:

Reakcijska koordinata je povezana s geometrijom reaktanata i produkata (duljine veza i kutevi između atoma).

Aktivirani kompleks se sastoji od reaktanata i ima potencijalnu energiju blizu najvećeg iznosa.

Prijelazno stanje je struktura koja ima najveću potencijalnu energiju i iz koje slijede produkti reakcije.

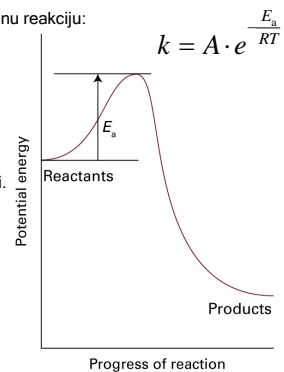


Interpretacija Arrheniusove jednačbe

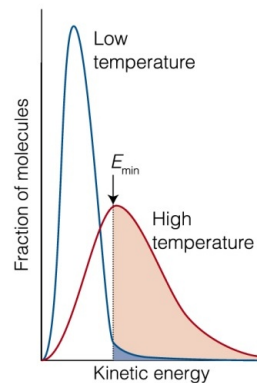
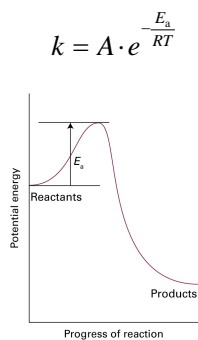
Potencijalna energija za egzotermnu reakciju:

Energija aktivacije (aktivacijska energija) je najmanja kinetička energija koju trebaju imati reaktanti da bi moglo nastati prijelazno stanje odnosno produkti.

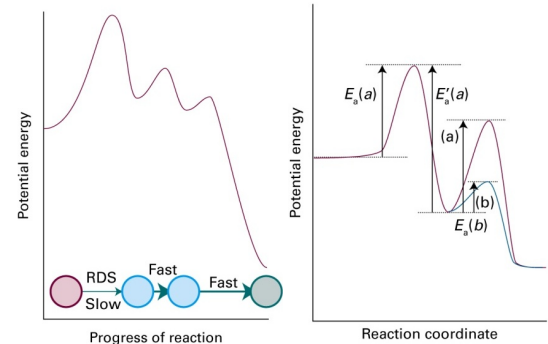
Predeksponencijalni faktor se može povezati s brojem sudara molekula reaktanata u jedinici vremena.



Interpretacija Arrheniusove jednačbe



Interpretacija Arrheniusove jednačbe



Relaksacijske metode

Reakcijskom sustavu u ravnoteži naglo ($1\mu\text{s}$) se promijeni temperatura ili tlak te se potom prati brzina uspostave nove ravnoteže.

$$c_t = c_0 \cdot e^{-(k_f + k_r \cdot c_{\text{eq}})t}$$

$$\frac{1}{\tau} = k_f + k_r \cdot c_{\text{eq}}$$

