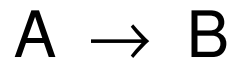


**H E M I J S K A**

**K I N E T I K A**

Hemijska kinetika je oblast hemije koja se bavi proučavanjem brzina reakcija i faktora koji utiču na nju.

Brzina = promena nečega u funkciji vremena.



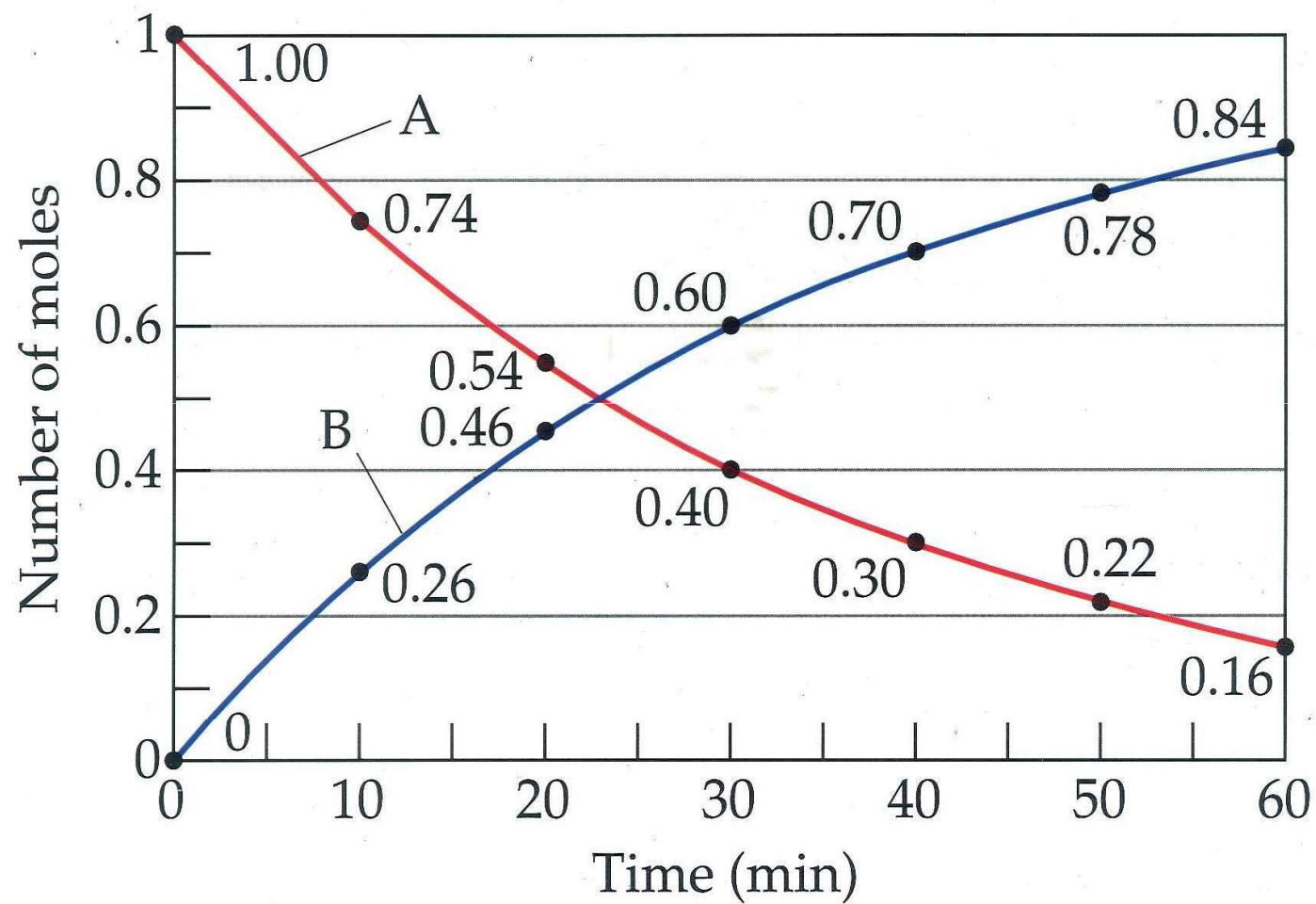
$$V = \Delta(\text{molovi B})/\Delta t = -\Delta(\text{molovi A})/\Delta t,$$

umesto broja molova, najčešće pratimo promenu koncentracije u jedinici vremena!

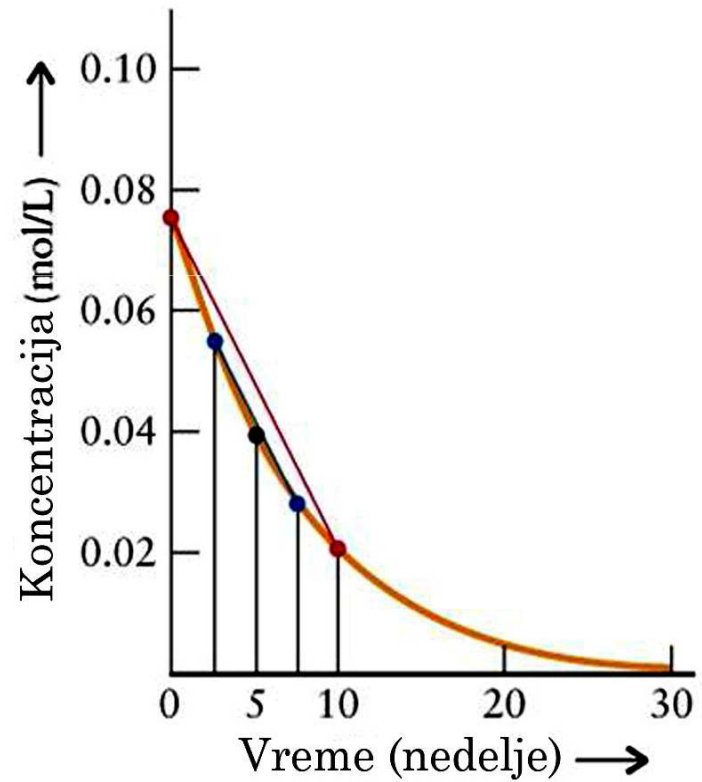
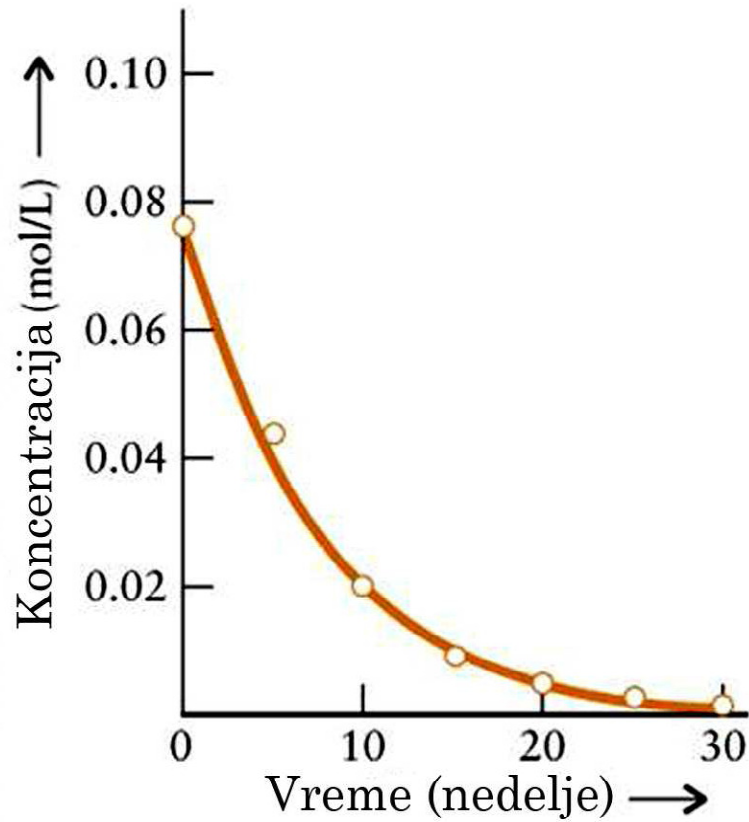
Brzina hemijske reakcije = promena koncentracije reaktanata i (ili) proizvoda u hemijskoj reakciji podeljena sa vremenom u kojem se reakcija odigrala.

Merenje brzine je zato merenje koncentracije date hemijske vrste, koja učestvuje u reakciji, u određenim vremenskim intervalima.

Fig. 14.4 Plot of Data from Fig. 14.3



# Brzina hemijske reakcije



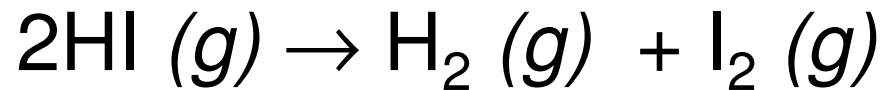
# Trenutna brzina reakcije

- ☞ Većina reakcija se usporava kako se troše reaktanti (i nastaju proizvodi).
- ☞ Brzina određena za bilo koji (konačan) vremenski interval = prosečna brzina reakcije.
- ☞ Brzina u određenom trenutku dobija se iz nagiba tangente na krivu (koja pokazuje promenu koncentracije u funkciji vremena) u odgovarajućoj tački.
- ☞ Nagib tangente u tački koja odgovara početnom (nultom) vremenu definiše početnu brzinu reakcije. Ako se meri početna brzina reakcije pri različitim početnim koncentracijama reaktan(a)ta, može se naći zavisnost brzine reakcije od početne koncentracije.

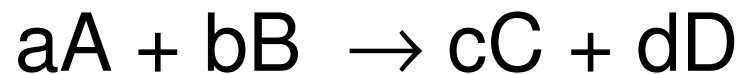


- ☞ Prosečna brzina =  $-\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]/\Delta t$
- ☞ Kako se brzina smanjuje sa smanjenjem koncentracije, brzina se određuje prema početnoj koncentraciji reaktanata

## *Brzina i stehiometrija*



$$V = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$



$$V = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$$

# *Zavisnost brzine od koncentracije*

- ☞ jedan od načina da se prati je posmatranje promene brzine u zavisnosti od početne koncentracije reaktanata
- ☞  $\text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{NO}_2^- (\text{aq}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- ☞ ako se koncentracija duplo poveća i brzina duplo raste itd...

$$V = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$$



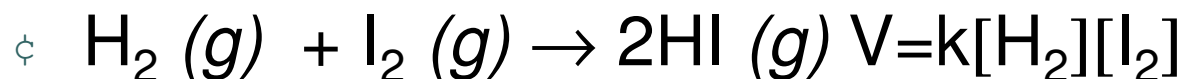
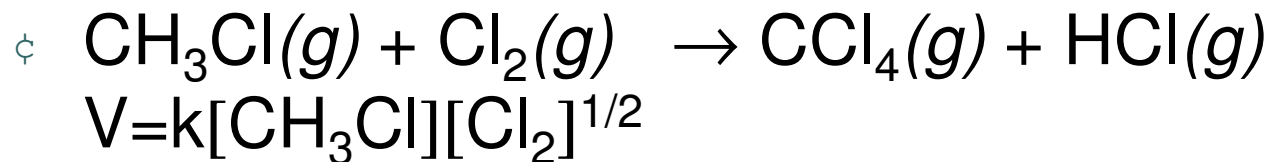
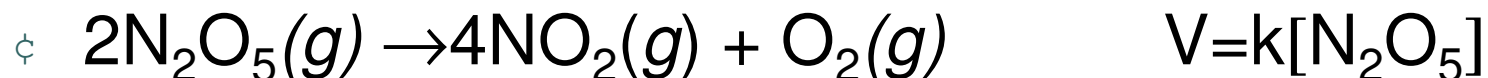
# *Red reakcije*

- ☞  $V = k[\text{reaktant1}]^m[\text{reaktant2}]^n$
- ☞ m, n red reakcije u odnosu na odgovarajući reaktant, dok zbir m i n ukupan red reakcije
- ☞ reakcija prvog reda u odnosu na amonijum jon i prvog reda u odnosu na nitritni jon, a reakcija ukupno drugog reda.

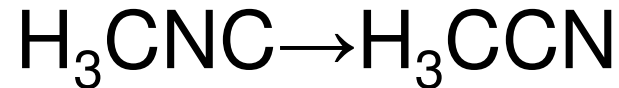
Red reakcije ne mora uvek da odgovara koeficijentu u hemijskoj reakciji.

*Red reakcije se određuje eksperimentalno.*

Primeri:

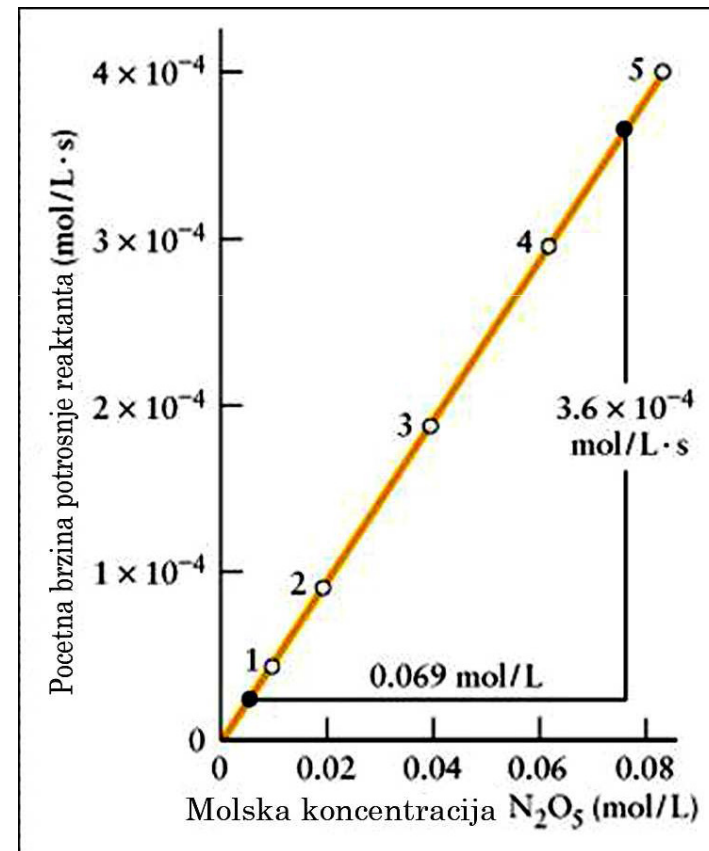
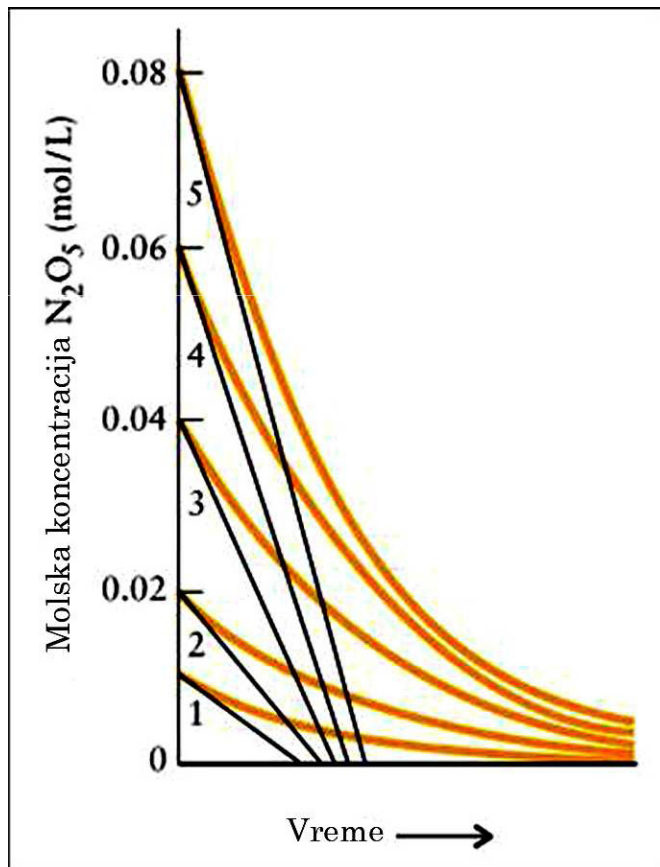


# Reakcije prvog reda



- ☞  $V = \Delta[A]/\Delta t = kt$
- ☞  $\ln [A]_t - \ln [A]_0 = -kt$
- ☞ *Poluvreme reakcije*,  $t_{1/2}$  je vreme potrebno da se početna koncentracija spusti na polovinu svoje vrednosti.
- ☞  $t = 0,693/k$

# Promena početne brzine



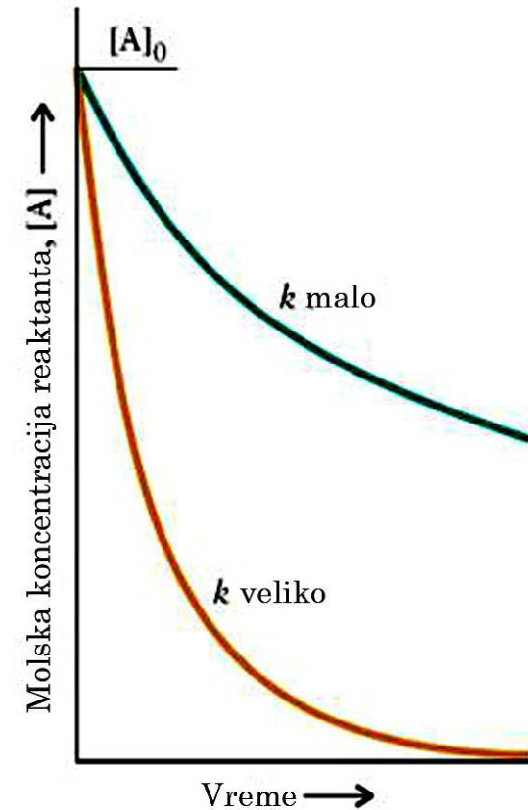
# Pravilo brzine (rate law)

- ☉ Matematička zavisnost između brzine reakcije i koncentracije reaktanta naziva se pravilo brzine (engl. Rate law). Ono određuje tzv. red reakcije.
- ☉ Na primer:  
$$2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$$
- ☉ Ovde je zavisnost početne brzine od koncentracije  $\text{N}_2\text{O}_5$  linearna:
- ☉ Početna brzina =  $k \times [\text{početna koncentracija}]$   
 $k$  = konstanta brzine reakcije
- ☉ U ovom primeru je zavisnost brzine od koncentracije  $\text{N}_2\text{O}_5$  u bilo kojoj drugoj tački na vremenskoj osi takodje linearna:
- ☉ Brzina =  $k \times [\text{koncentracija}]$

☞ Iz pravila brzine:

$$\text{Brzina} = k \times [\text{koncentracija}]$$

sledi da je razlaganje  $\text{N}_2\text{O}_5$   
reakcija prvog reda.



- ☞ Red reakcije = eksponent koji se javlja uz koncentraciju u izrazu za pravilo brzine reakcije.
- ☞ Na primer, za reakciju:  
$$2\text{NO}_2 (\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$$
pravilo brzine glasi:
- ☞ Brzina =  $k \times [\text{koncentracija}]^2$   
iz čega sledi da je to reakcija drugog reda.

- ☺ Reakcije kod kojih brzina ne zavisi od koncentracije:
- ☺ Brzina =  $k$
- ☺ Brzina =  $k \times [\text{koncentracija}]^0$   
su reakcije nultog reda.
  
- ☺ Ako brzina reakcije zavisi od koncentracije više reaktanata:
- ☺  $A + B \dots \rightarrow C + D \dots$
- ☺ Brzina =  $k \times [A]^a \times [B]^b \dots$   
tada je reakcija a-tog reda po [A], b-tog reda po [B], itd., a ukupan red reakcije je zbir a+b+. . . .
  
- ☺ Eksponenti a, b, . . . se odredjuju eksperimentalno a ne iz stehiometrije hemijske jednačine.



- ☺ Integracijom izraza za pravilo brzine, na primer:

$$\text{Brzina} = k \times [A]$$

dobija se izraz:

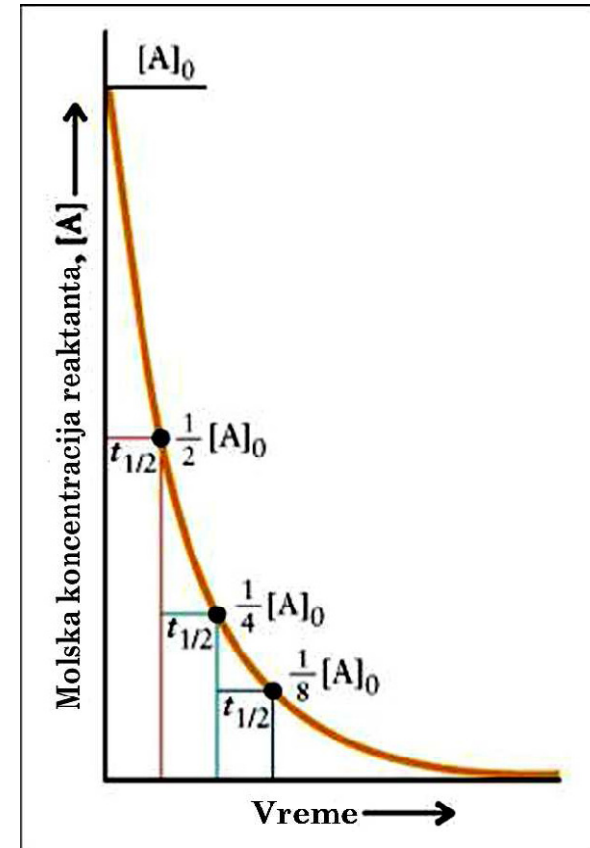
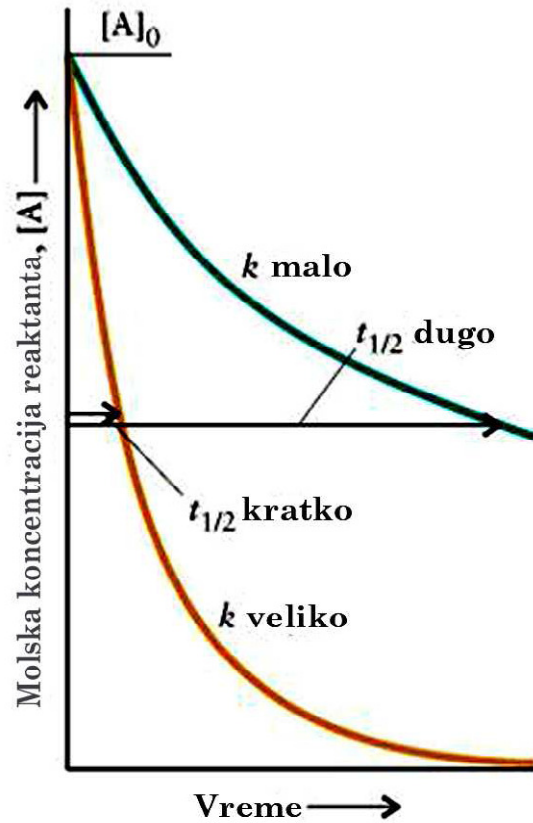
- ☺  $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$

koji omogućava da se izračuna koncentracija  $[A]$  u bilo kom vremenu ( $t$ ), ako se zna početna koncentracija  $[A]_0$  i konstanta brzine  $k$ . Ako se integrisani izraz logaritmuje, dobija se:

- ☺  $\ln [A]_t = \ln [A]_0 - kt$

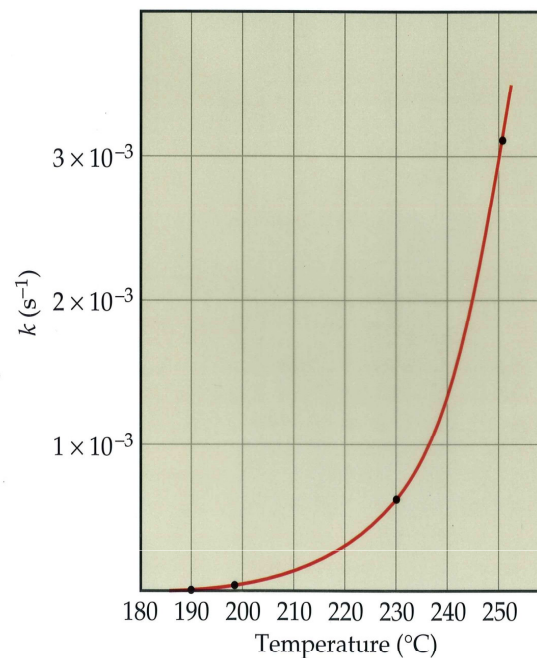
- ☺ Ovo je jednačina prave sa nagibom =  $-k$ .

# Poluvreme reakcije prvog reda



T-140  
Figure 14.12

$k$  ( $s^{-1}$ ) versus Temperature for Methyl Isonitrile



CHEMISTRY: THE CENTRAL SCIENCE, Eighth Edition  
by Brown, LeMay, Bursten

© 2003 by Prentice-Hall, Inc.  
A Division of Pearson Education  
Upper Saddle River, New Jersey 07458

## *Temperatura i brzina*

Kako raste temperatura raste i brzina, sa porastom temperature raste konstanta brzine.  
( $10^{\circ}C \uparrow$ ,  $k \ 2X \uparrow$ )

## *Model sudara*

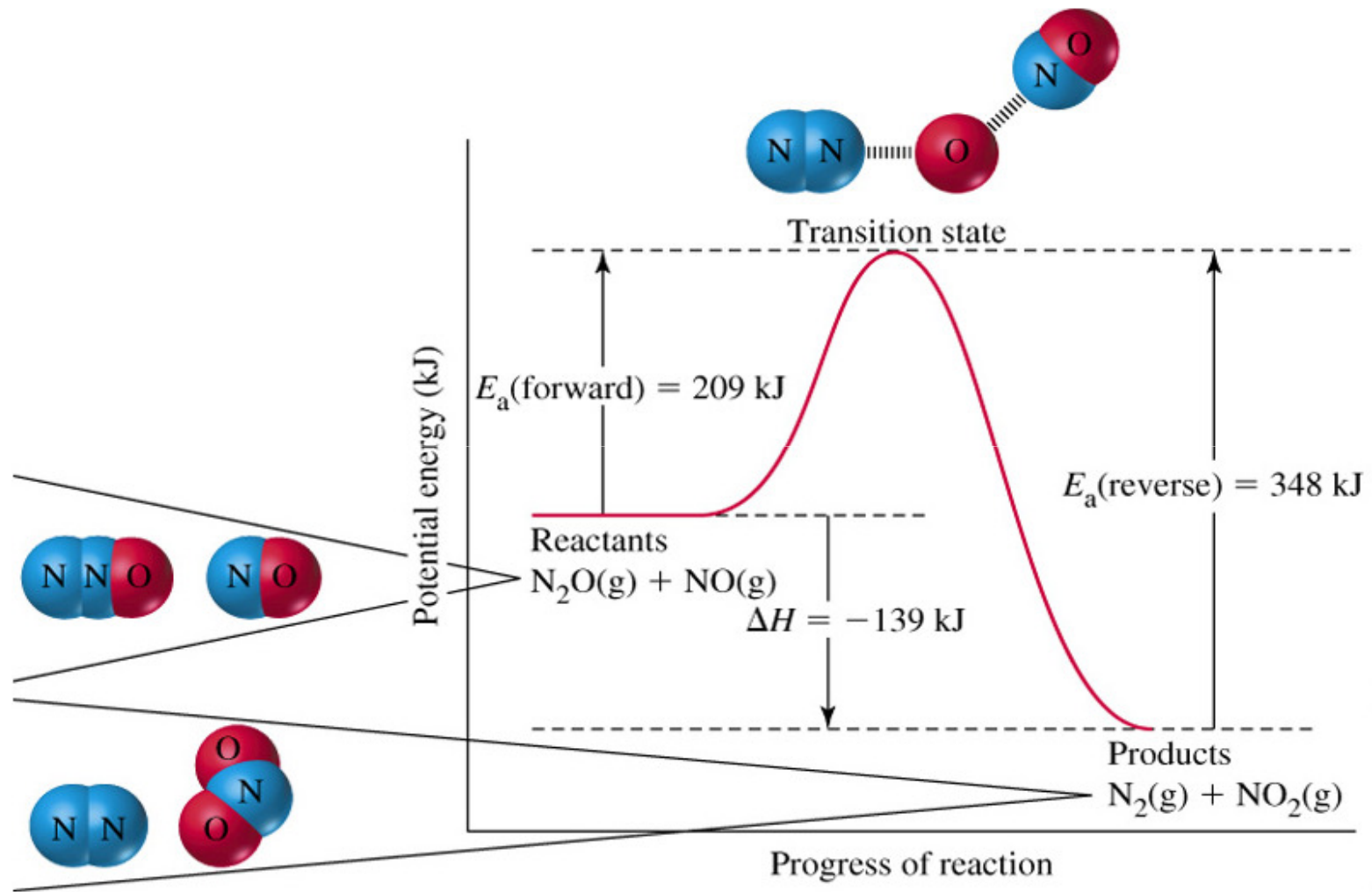
- ☞ Baziran na kinetičko-molekularnoj teoriji
- ☞ Molekuli moraju da se sudare da bi reagovali. Veći broj sudara, brža reakcija. Može da se razume uticaj koncentracije na brzinu; uticaj temperature na brzinu.

## ALI

- ☞ mnogo više od sudara potrebno za reakciju, samo 1 od  $10^{13}$  sudara dovodi do hemijske reakcije.

# *Energija aktivacije*

Arenijus pretpostavio da molekuli moraju da poseduju minimum energija da bi reagovali. Ta energija potiče od kinetičke energije molekula koji se sudaraju. Posle sudara ona se koristi za istezanje, savijanje, raskidanje veza, vodeći do hemijske reakcije. Da bi reagovali, molekuli moraju da imaju ukupnu kinetičku energiju, veću od nekog neophodnog minimuma. Taj minimum energije naziva se ***energija aktivacije***.

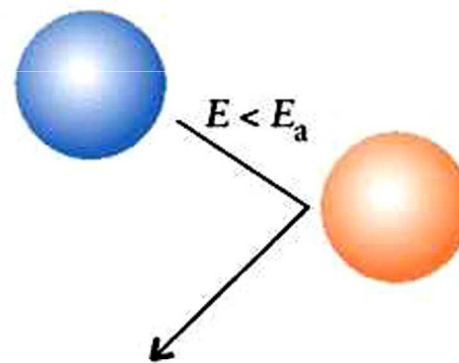
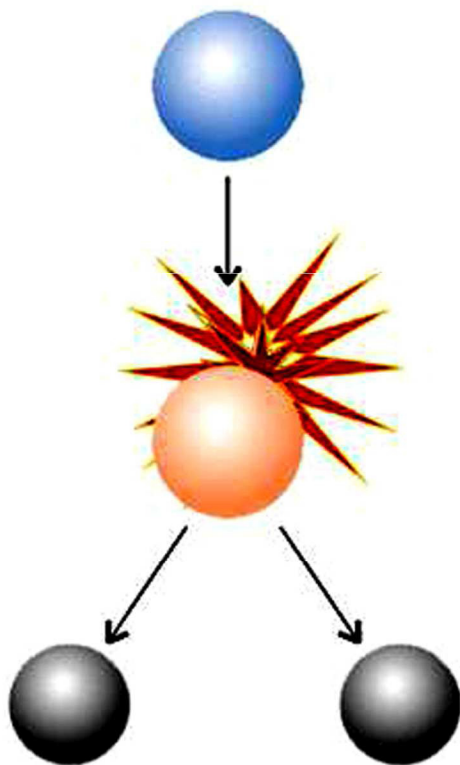


Deo molekula koji ima tu dovoljnu energiju:

$$f=e^{-E_a/RT}$$

npr. za 300 K,  $E_a=100$  kJ/mol,  $f=3,8 \cdot 10^{-18}$

# Sudar + Energija aktivacije





# *ARENIJUSOVA JEDNAČINA*

- ☉ Arenijus zaključio da porast brzine reakcije ne zavisi linearno od promene temperature. Našao je da za većinu reakcija važi jednačina

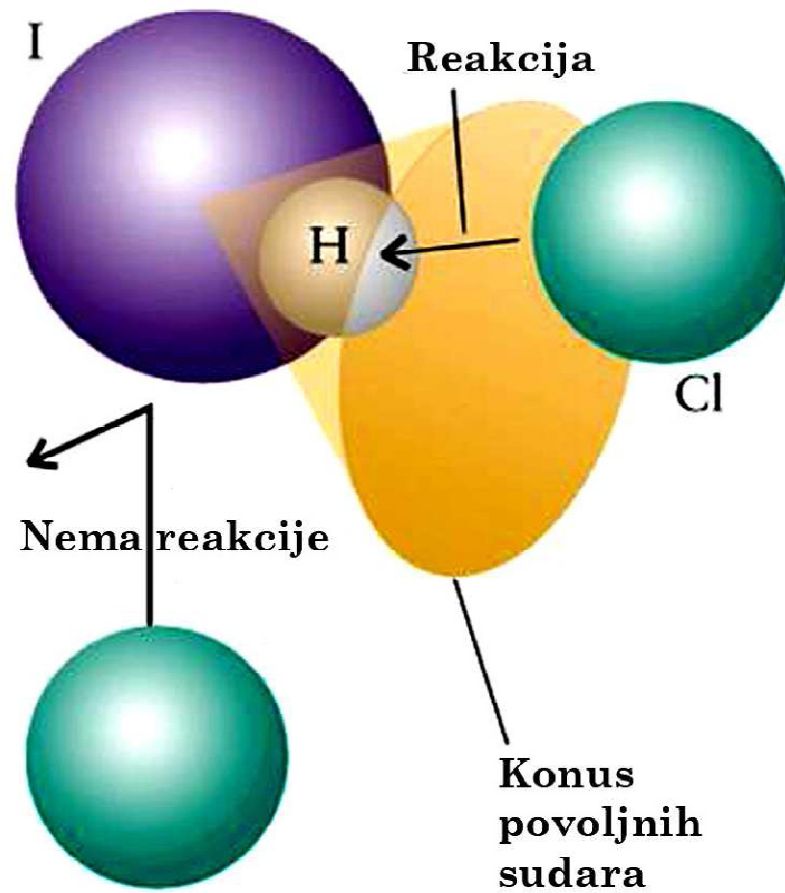
$$k=A \cdot e^{-E_a/RT}$$

- ☉ A je frekvencioni faktor, frekvenca sudara i verovatnoća da sudar dovede do reakcije.

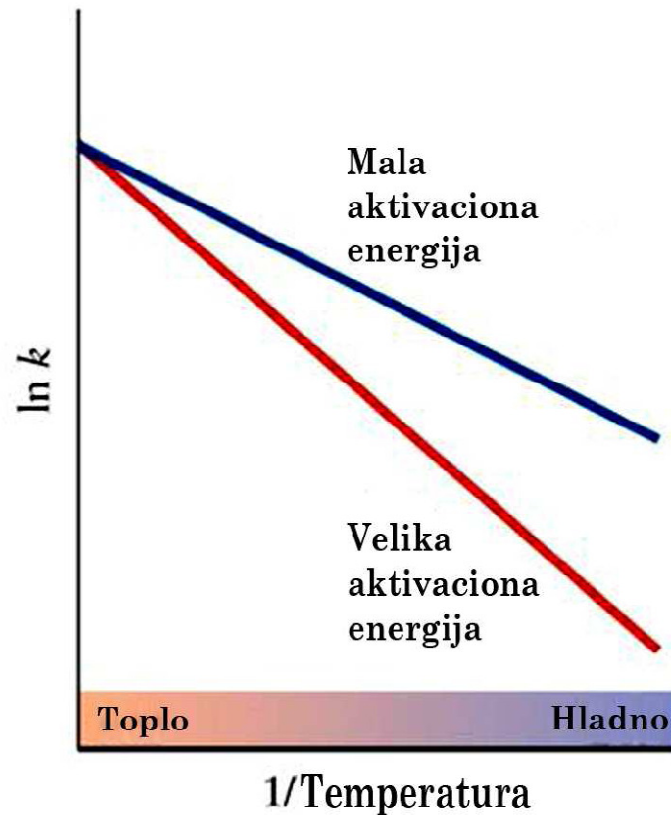
Da bi došlo do hemijske reakcije, molekuli pored energije aktivacije moraju da budu i na određeni način orijentisani u prostoru.

A, obuhvata i ostale uslove neophodne za izazivanje hemijske reakcije: relativnu orijentaciju molekula pri sudaru, tzv. sterni uslov za hemijsku reakciju.

# Sterni uslovi



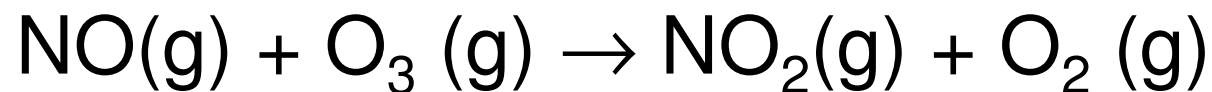
# Značaj aktivacione energije



- Manja aktivaciona energija znači i manji uticaj temperature na konstantu brzine

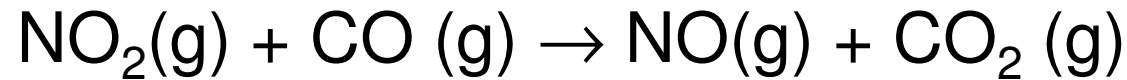
# *MEHANIZAM REAKCIJE*

- ☞ Detaljan proces kojim se reakcija dešava naziva se mehanizam reakcije.

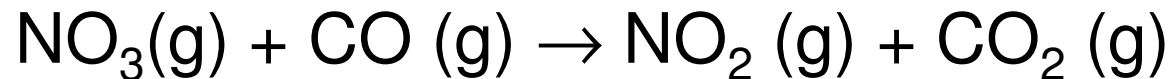
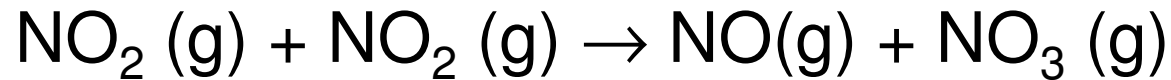


- ☞ Ova reakcija se odigrava u jednom stupnju tzv. *elementarnom stupnju*.

- ☞ Broj molekula koji učestvuju kao reaktanti u jednom elementarnom stupnju naziva se *molekularnost*. Stupnjevi mogu biti monomolekulski, bimolekulski, trimolekulski.



- ☞ Reakcija se dešava u dva elementarna stupnja, oba bimolekulska.



- ☞ Zbir elementarnih stupnjeva multistupnjevite reakcije mora biti jednak ukupnoj reakciji.

- ☞  $\text{NO}_3(\text{g})$  predstavlja *intermedijer*.

- ☞ Zašto se izraz za brzinu reakcije određuje eksperimentalno?
- ☞ Brzinu reakcije određuje elementarni stupanj, ako se reakcija dešava u više elementarnih stupnjeva brzinu reakcije određuje najsporiji.



$$V = k[\text{NO}_2]^2$$

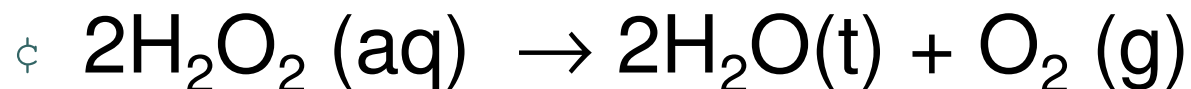
# KATALIZA

- ☞ Katalizator je supstanca koja menja brzinu hemijske reakcije a da se pritom sama hemijski ne menja. Uobičajena pojava u prirodi: u živim bićima, atmosferi, okeanima, industrijskim procesima.
- ☞  $2\text{KClO}_3(\text{c}) \rightarrow 2\text{KCl}(\text{c}) + 3\text{O}_2(\text{g})$
- ☞ bez katalizatore reakcija se teško dešava i na visokim temperaturama, ali u prisustvu npr.  $\text{MnO}_2$  se brzo i lako dešava

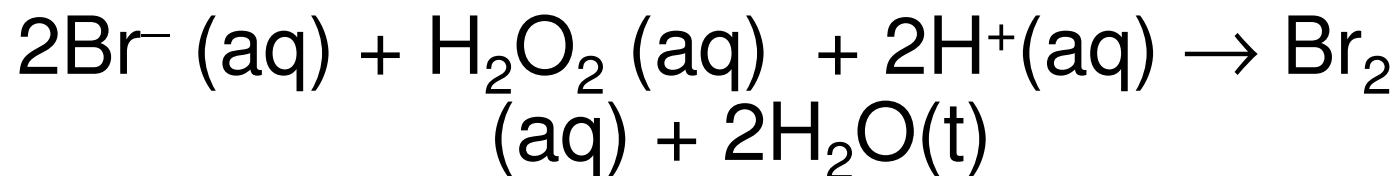
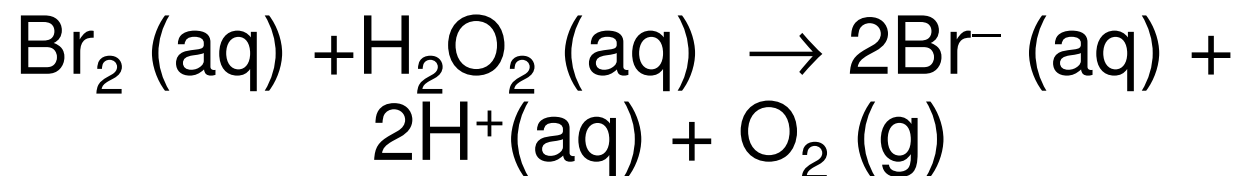


# *Homogena kataliza*

ako je katalizator u istoj fazi kao i reaktanti



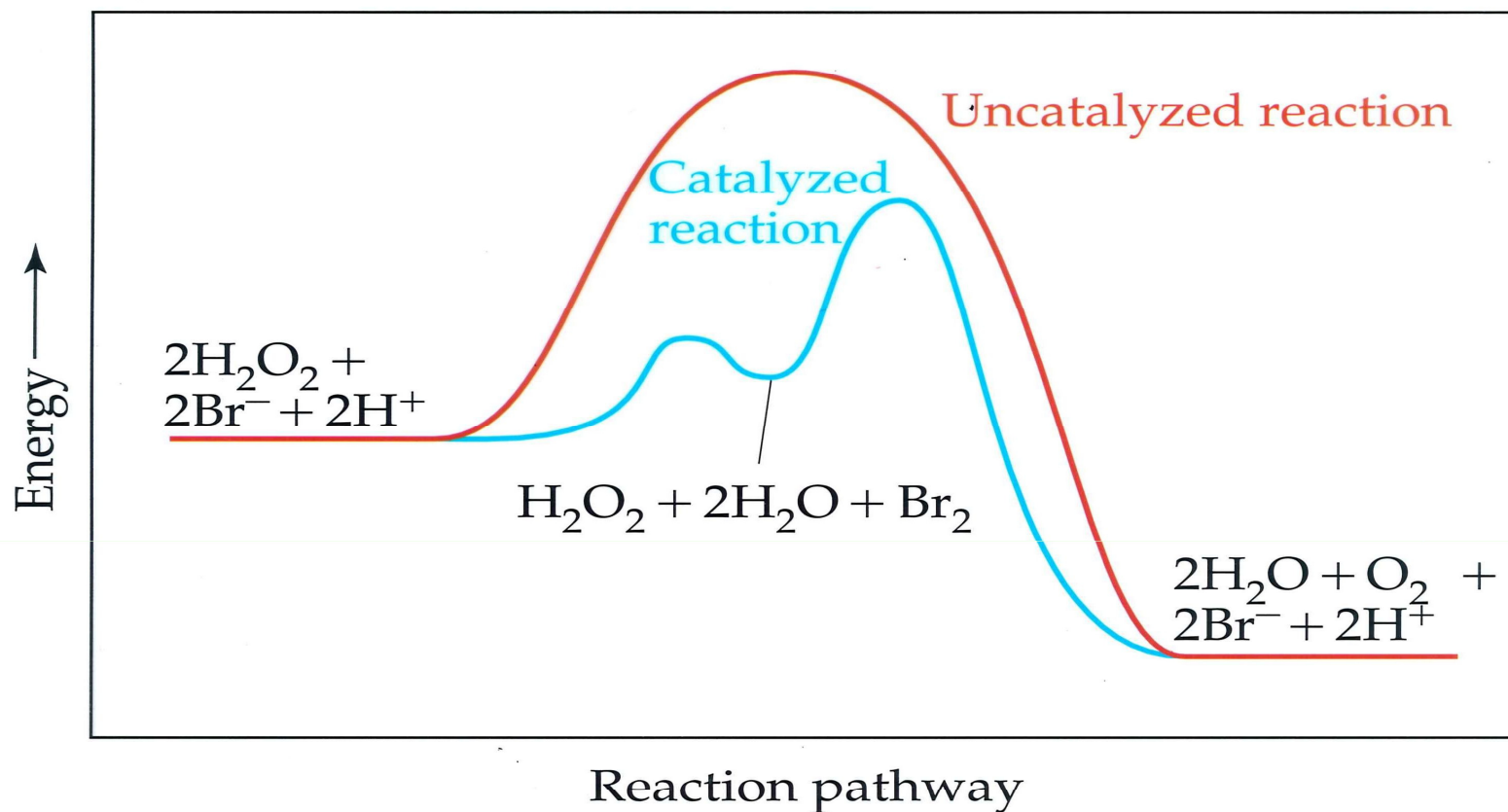
☞ brom katalizator



T-144

Figure 14.21

### Hydrogen Peroxide Decomposition with and without Br<sup>-</sup>



- ☞ ubrzavaju reakcije tako što smanjuju ukupnu energiju aktivacije, na taj način što se reakcija odigrava novim mehanizmom

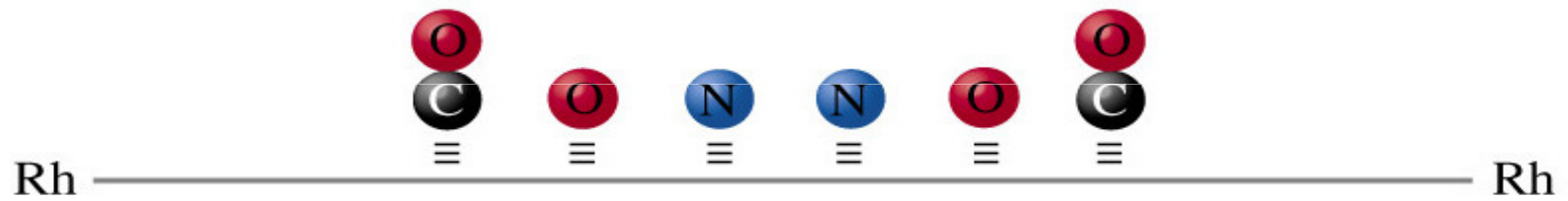
# *Heterogena kataliza*

Katalizator je u različitoj fazi od reaktanata, reakciji prethodi adsorpcija koja se dešava jer su pojedini atomi ili joni na površini ekstremno reaktivni, a ta mesta se zovu aktivna mesta

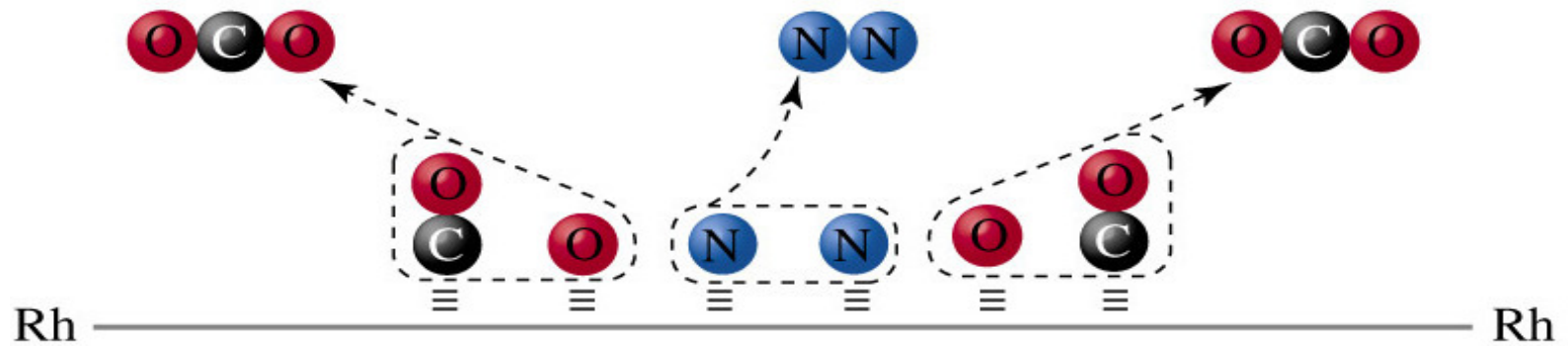
# Primer heterogene katalize



(a)



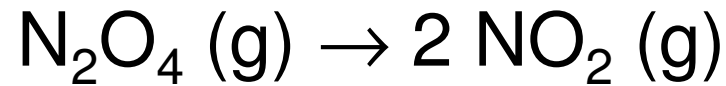
(b)



(c)

# HEMIJSKA RAVNOTEŽA

- ☞ Ravnoteža = stanje hemijskog sistema koje ne pokazuje promene.
- ☞ Primeri za ravnoteže:
  - ☞ tečnost u zatopljenoj posudi = u ravnoteži sa svojom parom.
  - ☞ čvrsta supstanca u zasićenom rastvoru = u ravnoteži sa rastvorenim delom.
- ☞ Sve hemijske ravnoteže su dinamičke: brzina procesa i brzina (povratnog) reversnog procesa su iste.
- ☞ Sve dinamičke ravnoteže uzvraćaju promenama uslova pod kojima su uspostavljene.



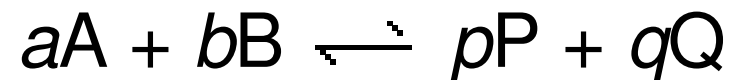
Bezbojan gas se pretvara u braon  
Kada više nema promene koncentracija  
reaktanata i produkata u sistemu - uspostavljena  
ravnoteža.

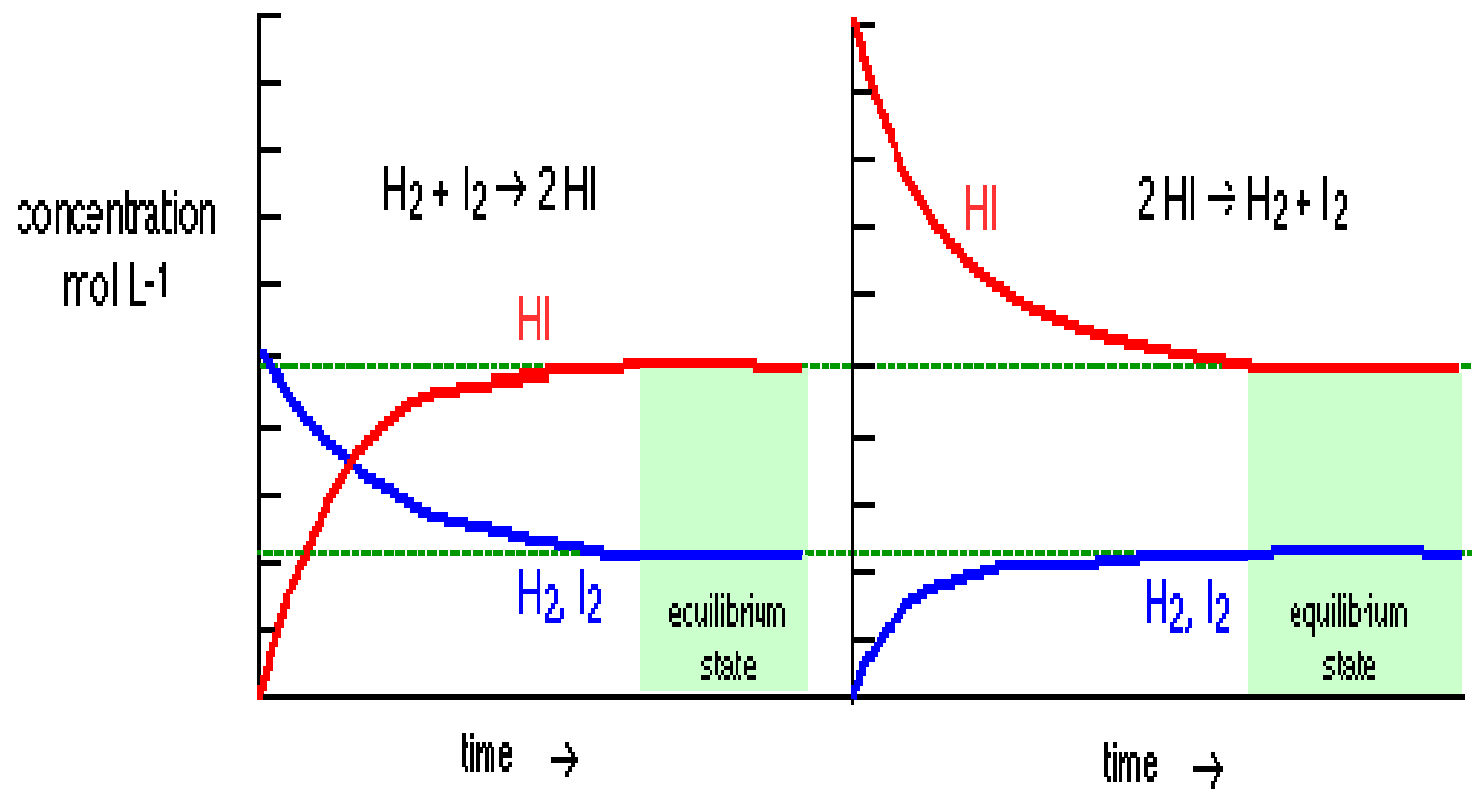
izjednačene brzina direktne i povratne reakcije



$$k_d[\text{A}] = k_p[\text{B}] \quad [\text{B}]/[\text{A}] = k_d/k_p = \text{konstanta}$$

*Konstanta ravnoteže*

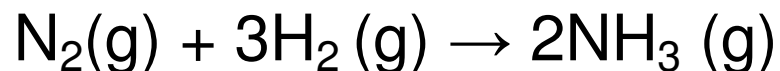






- ☞ Sve reakcije imaju težnju za uspostavljanjem ravnoteže, bez obzira da li izgleda da se odigravaju do potpunog utroška reaktanata (kao kod reakcija sagorevanja), ili da se uopšte ne odigravaju (kao u "reakciji" razlaganja vode na vodonik i kiseonik).
- ☞ Mnoge reakcije dostižu ravnotežu u kojoj su prisutne merljive količine i reaktanata i proizvoda. Za praktičnu primenu takvih reakcija neophodno je poznavati ravnotežu i faktore koji na nju utiču.

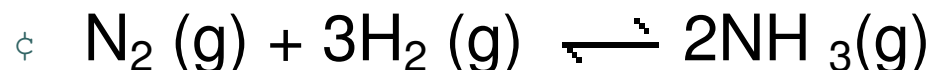
- ☉ Primer hemijske ravnoteže od praktičnog značaja:  
"fiksacija" azota po Haber-ovom postupku:



- ☉ Pored "direktne reakcije"  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$  postoji i povratna (reversna) reakcija:



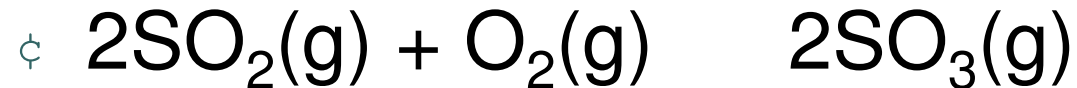
- ☉ Ravnoteža nastaje kada su brzine u oba smera iste!



- ☉ Kako se zna da i posle uspostavljanja ravnoteže reakcije teku u oba smera? Npr. pomoću eksperimenata sa izotopski obeleženim atomima (D umesto H) i masenom spektrometrijom molekula u stanju ravnoteže...

# Konstanta ravnoteže

☞ Mnogo pre Haber-a, 1864. godine, dva norvežanina, Cato Guldberg (matematičar) i Peter Waage (hemičar) su otkrili matematičku zavisnost između koncentracija reaktanata i proizvoda u stanju ravnoteže:



☞ koja glasi:  $[\text{SO}_3]^2 / [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2] = \text{const.} = K_c$

☞  $K_c$  = konstanta koja važi za molske koncentracije (uglaste zagrade) i naziva se konstanta ravnoteže.

# Zakon o dejstvu masa

- ☞ U opštem slučaju:



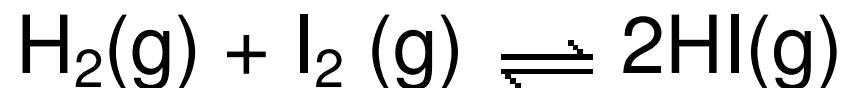
- ☞ konstanta ravnoteže je:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

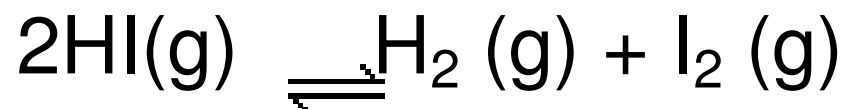
i ova relacije se u hemiji naziva zakon o dejstvu masa.

- ☞ Tačnije: umesto molskih koncentracija treba uzeti efektivne koncentracije = "aktivitete":
- ☞  $a = \gamma[X]$
- ☞ Za razblažene rastvore  $\gamma = 1$

- ☉ Konstanta ravnoteže za povratnu (reversnu) reakciju je inverzna vrednost konstante za direktnu reakciju:



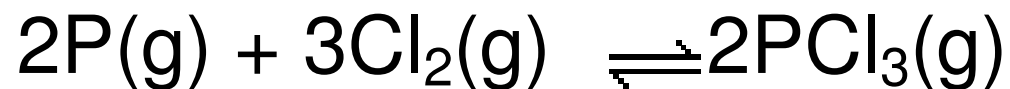
$$K_{c1} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 54$$



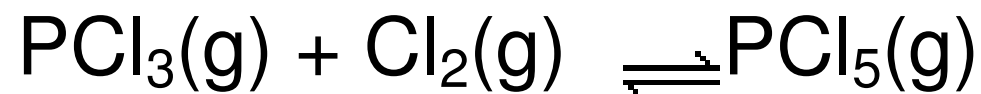
$$K_{c2} = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = 1/54 = 1,8 \times 10^{-2}$$

$$K_{c2} = 1/K_{c1}$$

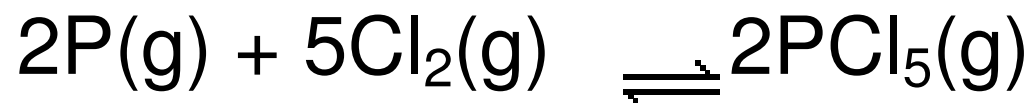
☞ Ako se data reakcija može predstaviti kao proizvod dve ili više reakcija:



$$K_1 = [\text{PCl}_3]^2 / [\text{P}]^2 [\text{Cl}_2]^3$$



$$K_2 = [\text{PCl}_5] / [\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]$$



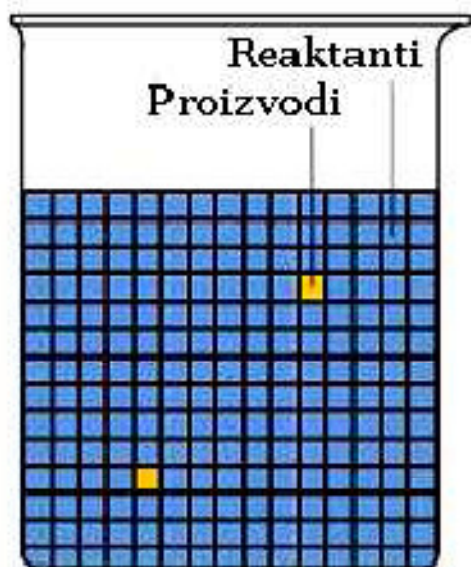
$$K = [\text{PCl}_5]^2 / 2[\text{P}]^2 [\text{Cl}_2]^5$$

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_2$$

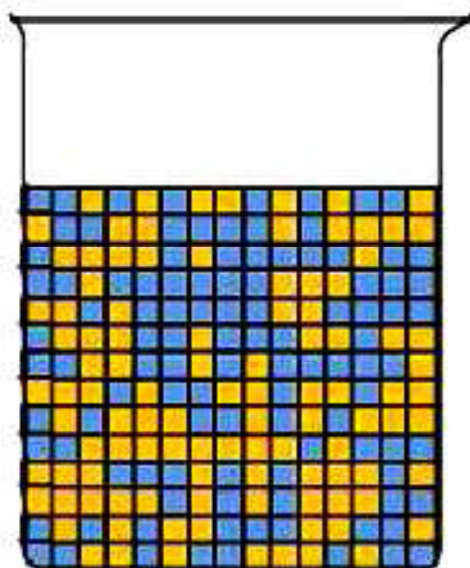
Što je veća konstanta ravnoteže, u stanju ravnoteže ima više proizvoda a manje reaktanata i obratno!

Reakcije sa veoma velikom konstantom ravnoteže prividno se odigravaju do kraja, dok se reakcije sa veoma malom konstantom ravnoteže prividno ne odigravaju!

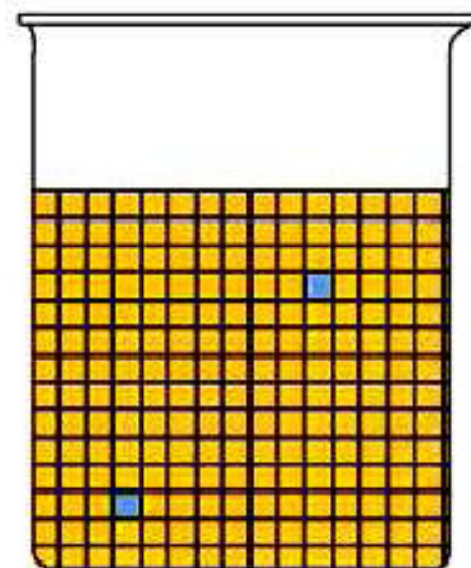
# Slikovito!



$$K_c = 0.01$$



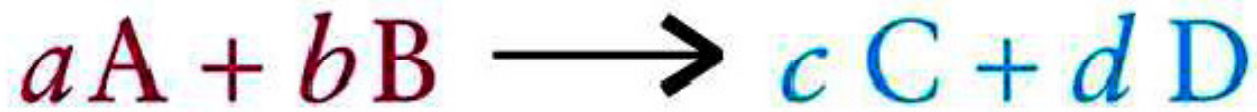
$$K_c = 1$$



$$K_c = 100$$



# Rezime



$$K = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

# Ravnoteža u heterogenom sistemu

Hemijske ravnoteže mogu biti:

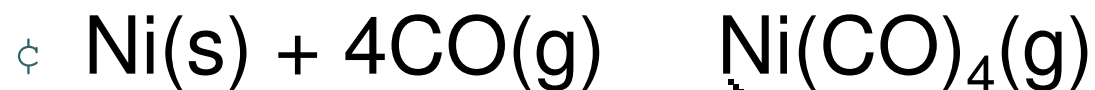
- ☞ Homogene: svi reaktanti i proizvodi su u istoj fazi (npr. gasnoj).
  - ☞ Heterogene: reaktanti i proizvodi nalaze se u dve ili više faza (npr. tečna / gasna, tečna / čvrsta).
  - ☞ Koncentracija čiste supstance u tečnom ili čvrstom stanju je konstantna, nezavisna od prisutne količine supstance (intenzivna osobina!):
    - ☞ **broj mola / zapremina ~ masa / zapremina = gustina**
- i ne učestvuje u izrazu za konstantu ravnoteže.

☞ U heterogenim ravnotežama čiste tečnosti i čiste čvrste supstance ne ulaze u izraz za konstantu ravnoteže.

☞ Posledice:

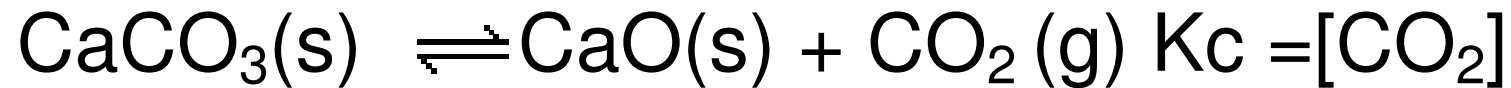


$$K_c = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2$$



$$K_c = [\text{Ni}(\text{CO})_4]/[\text{CO}]^4$$

# Ravnoteže u reakcijama sa gasovima



Molska koncentracija gasa je:

- ☞ koncentracija  $\text{CO}_2 = n\text{CO}_2/V = P\text{CO}_2/RT$
- ☞ Koncentracija gasovitog reaktanta ili proizvoda može se izraziti ili u molima ili pomoću parcijalnog pritiska gasa:
- ☞  $K_p = P\text{CO}_2$

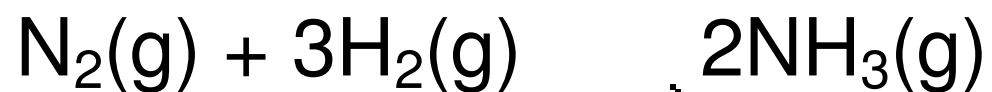
- ☺ K<sub>c</sub> i K<sub>p</sub> se pretvaraju jedna u drugu prema relaciji:

$$K_p = (RT)^{\Delta n} K_c$$

(pazite na jedinice!!)

- ☺  $\Delta n$  = razlika u broju molekula/molova gasa proizvoda i reaktanata u hemijskoj reakciji, tj. (proizvodi–reaktanti).

- ☺ Primer:



- ☺  $n = -2$ , pa je za  $T = 298\text{K}$ :

$$K_p = (RT)^{-2} K_c$$

# FAKTORI KOJI UTICU NA RAVNOTEŽU LE CHATELIER-OV PRINCIP

*Ako se na sistem u ravnoteži utiče promenom pritiska, temperature ili koncentracije nekog od učesnika reakcije, reakcija se pomera tako da sistem neutrališe izvršeni uticaj.*

Pošto su hemijske ravnoteže dinamičke, one "reaguju" na promene koncentracija (ili parcijalnih pritisaka) reaktanata i proizvoda.

Francuski hemičar Henri Le Ch<sup>^</sup>atelier je definisao opšti princip uticaja na dinamičku ravnotežu: "Ravnoteža uvek teži da se prilagodi spoljnom poremećaju tako da ga minimizuje".

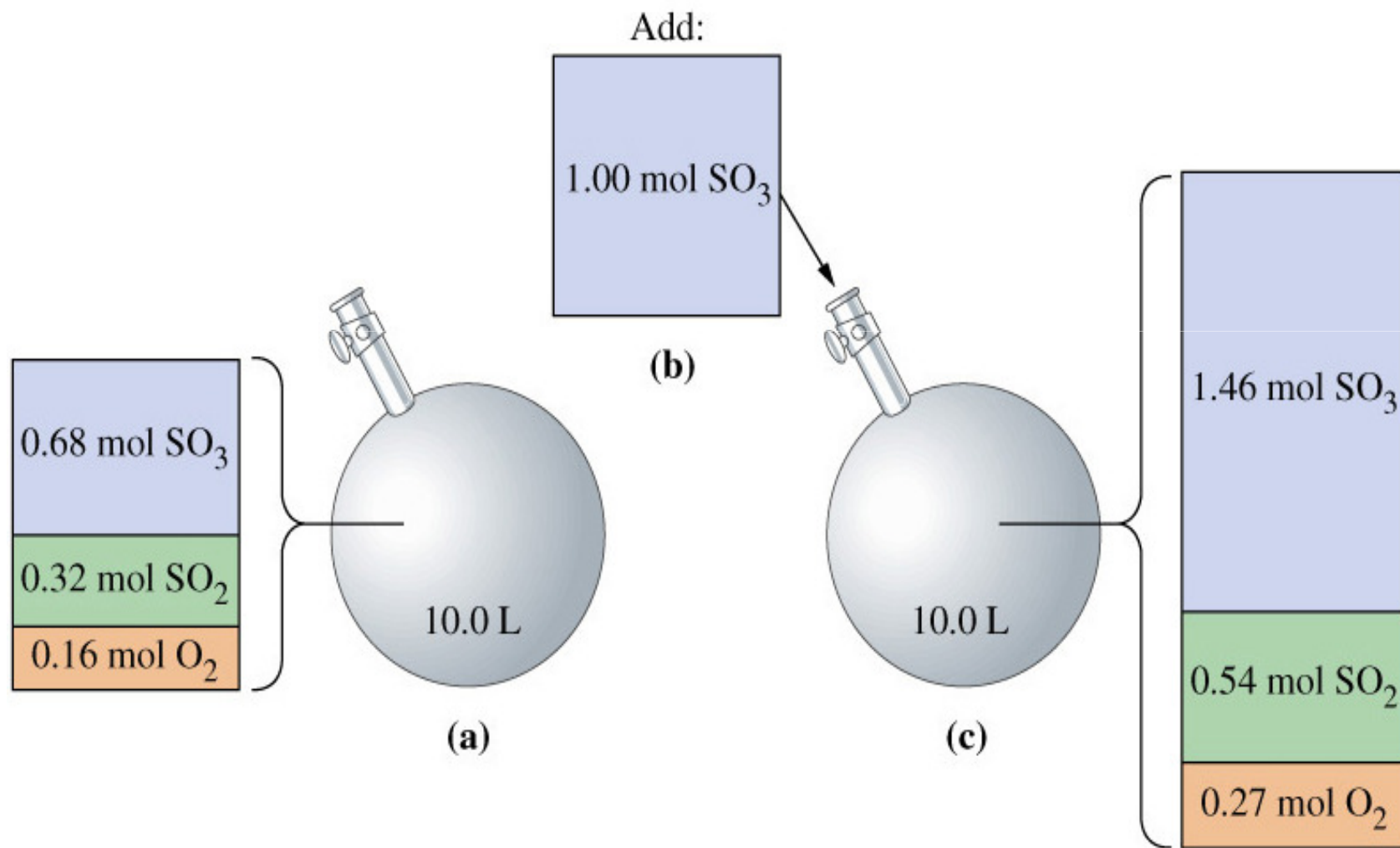
Posledica: Kada se reakcionoj smeši u stanju ravnoteže dodaje reaktant ili odstranjuje proizvod, reakcija se dalje odvija u smislu stvaranja proizvoda, i obratno, ako se odstranjuje reaktant ili dodaje proizvod, reakcija se odvija u povratnom (reversnom) smeru.

## Promena koncentracije učesnika reakcije

Ako je sistem u ravnoteži i promenimo koncentraciju reaktanata ili produkata (npr. povećamo) reakcija će se odigravati tako da se ponovo uspostavi ravnoteža za šta je potrebno da se dodata supstanca troši. Ukoliko se supstanca odvodi iz sistema, reakcija se pomera u pravcu dobijanja te supstance.



# Uspostavljanje ravnoteže



## Promena pritiska ili zapremine

Ako sa na sistem u ravnoteži deluje npr. smanjenjem zaprimene, dakle, povećanjem ukupnog pritiska, sistem će nastojati da ga smanji. Kako?

Reakcija se pomera u pravcu manjeg broja molekula.

Manje molekula vrši manji pritisak. I obratno važi.

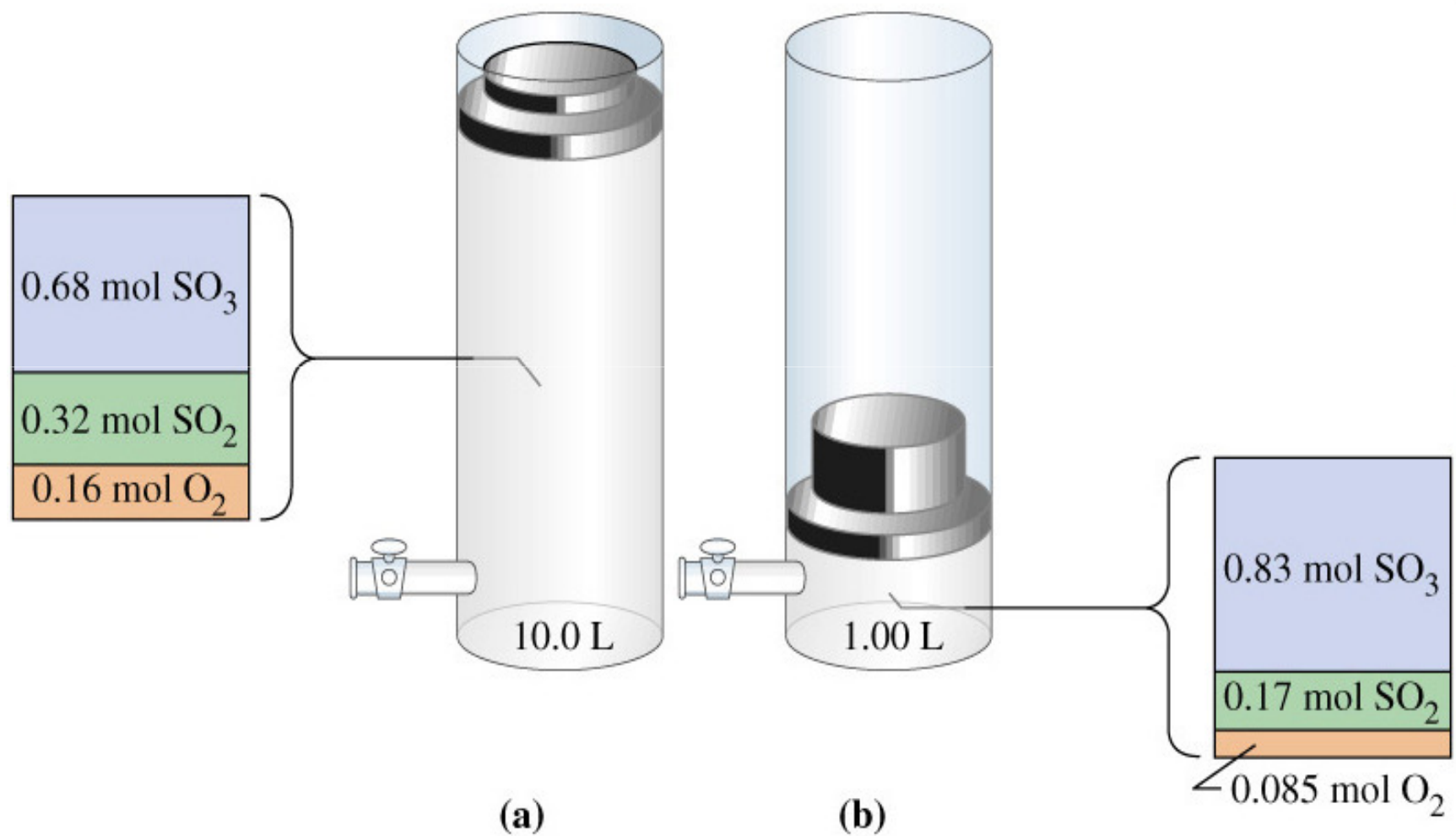
Promena pritiska može se izvršiti i promenom

koncentracije, bez promene zapremine. Efekat i

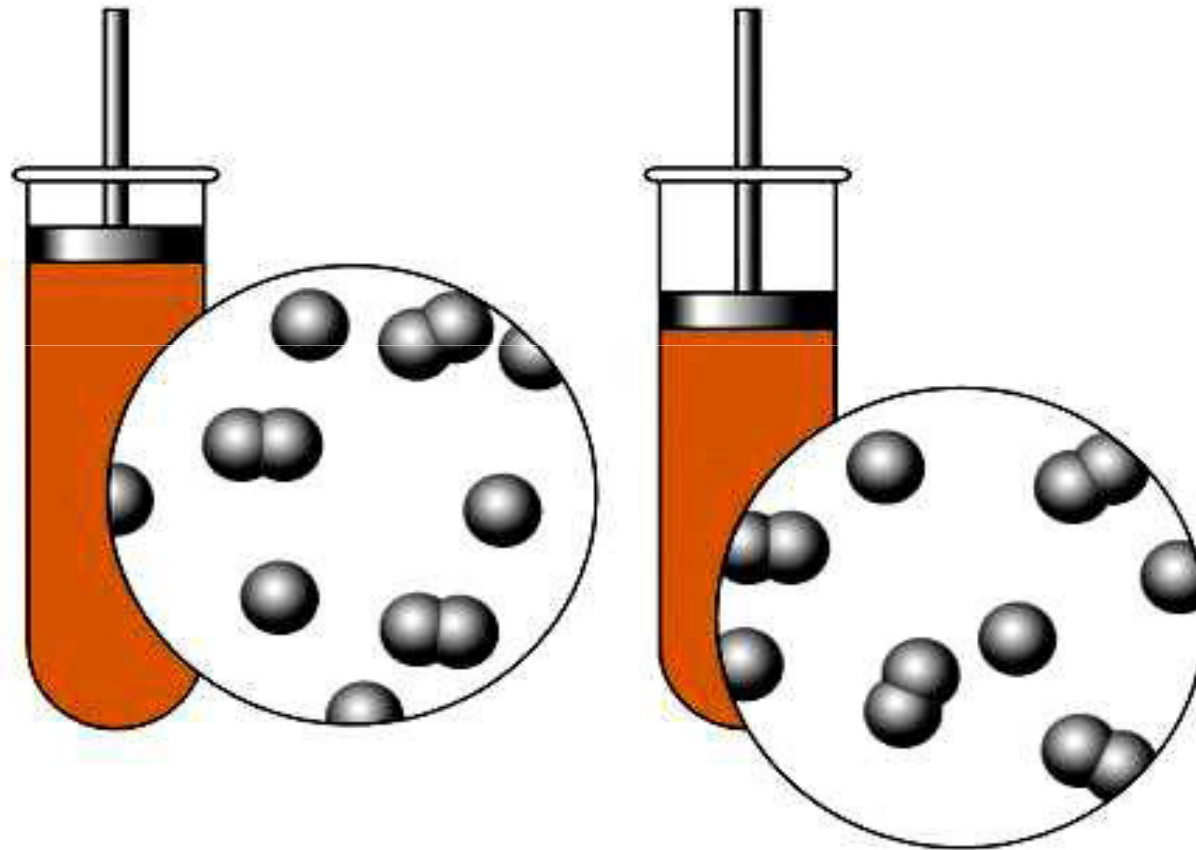
posledice su iste.

**Ali, povećanje pritiska dodatkom inertnog gasa ne utiče na hemijsku ravnotežu.**

# Uspostavljanje ravnoteže



# Uticaaj pritiska





## Uticaj katalizatora

Katalizator snižava energiju aktivacije, ali kako za direktnu tako i za povratnu reakciju. Kao rezultat toga, *katalizator povećava brzinu postizanja ravnoteže ali ne menja sastav ravnotežne smese.*

Povećanje brzine postizanja ravnoteže ima i veliki praktični značaj. Haber: kako se povećava temperatura raste brzina postizanja ravnoteže ali se snižava koncentracija aminijaka. Problem rešavan razvijanjem katalizatora, gvoždje pomešano sa različitim metalnim oksidima. Brzo se postiže ravnoteža na temperaturama između 400 i 500 stepeni, na pritiscima 200 do 600 atmosfera.