

BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

HEMIJSKA KINETIKA

- Oblast hemije koja se bavi proučavanjem brzine hemijskih reakcija:
 - ❖ definiše brzinu i zakone brzine hemijskih reakcija
 - ❖ proučava faktore kojima se može uticati na brzinu
 - ❖ ispituje mehanizme hemijskih reakcija



Spora hemijska reakcija –
korozija metala.



Brza hemijska reakcija –
sagorevanje drveta.

BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

OSNOVNI POJMOVI

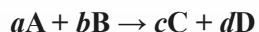
- **Brzina hemijske reakcije** – veličina koja pokazuje promenu koncentracije reaktanata ili proizvoda reakcije sa vremenom:
 - ❖ koncentracije reaktanata se smanjuju
 - ❖ koncentracije proizvoda reakcije se povećavaju

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

$$v = - \frac{\Delta c(\text{reaktanta})}{\Delta t}$$

$$v = \frac{\Delta c(\text{proizvoda})}{\Delta t}$$

Predznak minus → koncentracija reaktanata se smanjuje, pa je promena koncentracije Δc negativna.



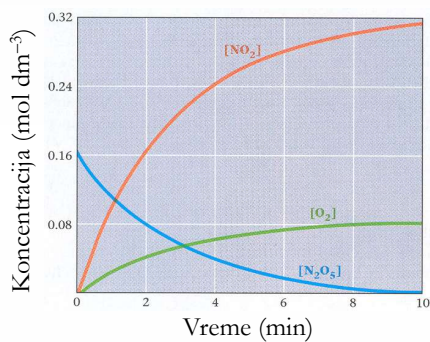
$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta c(A)}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta c(B)}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta c(C)}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta c(D)}{\Delta t}$$

BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

OSNOVNI POJMOVI



- Koncentracije se menjaju različitim brzinom → razlaganjem 1 mol N_2O_5 nastalo je 2 mol NO_2 i $\frac{1}{2}$ mol O_2 .

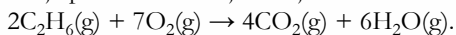


$$v = -\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = 2 \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

PRIMER

- Sagorevanje etana je prikazano hemijskom jednačinom:



Brzina sagorevanja etana iznosi $0,20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Izračunati brzinu formiranja CO_2 i H_2O .

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_6]}{\Delta t} = -\frac{1}{7} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

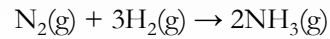
$$\frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_6]}{\Delta t} = 0,20 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{ s}}$$

$$\frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{4}{2} \frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_6]}{\Delta t} = 2 \cdot 0,20 = 0,4 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{ s}}$$

$$\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} = \frac{6}{2} \frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_6]}{\Delta t} = 3 \cdot 0,20 = 0,6 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{ s}}$$

BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

PRIMER



$$v = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

$$\text{❖ Ako je } \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{ min}} \Rightarrow \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = 0,30 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{ min}}$$

$$\Downarrow$$

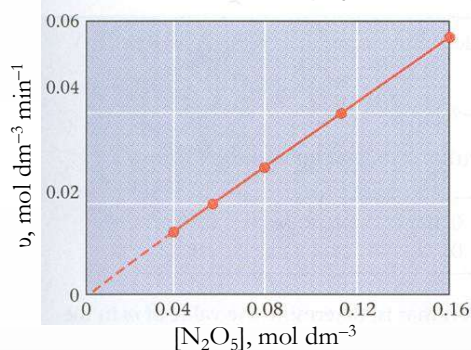
$$\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = 0,20 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{ min}}$$

❖ Brzina hemijske reakcije (nezavisno od posmatrane čestice):

$$v = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{ min}} = 0,0017 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{ s}} = 6,0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{ h}}$$

BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

ZAKON BRZINE HEMIJSKE REAKCIJE



❖ Što je veća početna koncentracija reaktanata, reakcija se brže odvija.

❖ Zavisnost brzine reakcije od koncentracije reaktanata data je **zakonom brzine reakcije**.

$$v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

k – konstanta brzine hemijske reakcije (zavisí samo od t).

Reaktanti se troše (c im se smanjuje) →
brzina reakcije se smanjuje ⇒ brzina
reakcije opada sa vremenom.

BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

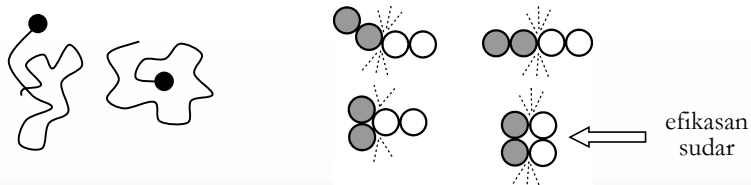
MOLEKULARNOST HEMIJSKE REAKCIJE

- Da bi došlo do hemijske reakcije mora doći do sudara (kontakta) čestica reaktanata.
- Broj čestica koje učestvuju u sudaru i čijom interakcijom nastaje proizvod predstavlja **molekularnost reakcije**.
- Prema molekularnosti reakcije se dele na:
 - ❖ monomolekulske,
 - ❖ bimolekulske,
 - ❖ trimolekulske (ređe).
- Nema tetramolekulskih, pentamolekulskih i viših reakcija, jer se ove reakcije zapravo odigravaju u više koraka.

BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

MOLEKULARNOST HEMIJSKE REAKCIJE

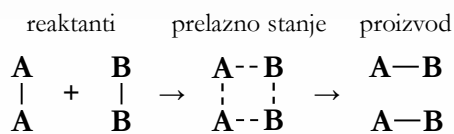
- Svaka čestica učestvuje u oko 10^{10} sudara u sekundi, a reakcije mogu trajati od delića sekunde do nekoliko godina $\Rightarrow$ broj sudara $\ggggg$ broj efikasnih sudara.
- Za efikasnost sudara važan je geometrijski faktor $\rightarrow$ čestice moraju biti pravilno orijentisane.



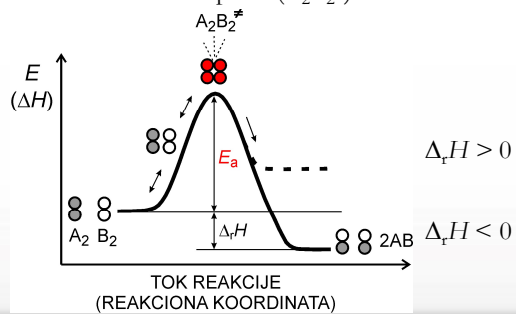
Sudari dva dvoatomska molekula
(reakcija $A_2 + B_2$).

BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

MOLEKULARNOST HEMIJSKE REAKCIJE



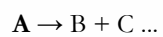
aktivirani kompleks ($\text{A}_2\text{B}_2^\ddagger$)



BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

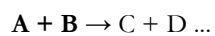
MOLEKULARNOST HEMIJSKE REAKCIJE

- ❖ monomolekulska reakcija:



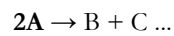
$$v = k[\text{A}]$$

- ❖ bimolekulska reakcija:



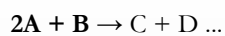
$$v = k[\text{A}][\text{B}]$$

ili



$$v = k[\text{A}]^2$$

- ❖ trimolekulska reakcija:



$$v = k[\text{A}]^2[\text{B}]$$

BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

RED HEMIJSKE REAKCIJE

- **OPŠTI OBLIK ZAKONA BRZINE:**

$$v = k[A]^p[B]^q$$

- ❖ Parcijalni red reakcije: p po A, q po B (pojedinačni eksponenti).
- ❖ Ukupni red reakcije: $p+q$ (zbir eksponenata).
- Red reakcije se ne može izračunati iz koeficijenata u hemijskoj jednačini, jer se jedna jednačina može napisati na više načina:



ili



BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

RED HEMIJSKE REAKCIJE

- Parcijalni redovi i zakon brzine reakcije se određuju eksperimentalno:
 - ❖ jedan reaktant se uzima u konstantnoj koncentraciji, a menja se koncentracija drugog.

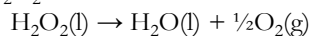
$$v = k[A]^p[B]^q \quad [A] \approx \text{const.} \quad v = k_1[B]^q$$

- ❖ na osnovu brzine reakcije, može se odrediti red reakcije po onom reaktantu čija je koncentracija menjana.

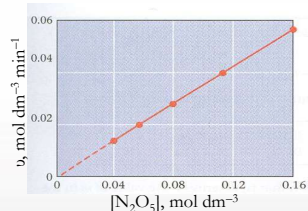
BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

UTICAJ KONCENTRACIJE

- Hemijska reakcija je rezultat sudara čestica reaktanata:
 - ❖ veća koncentracija → veći broj sudara → brža reakcija.
- Kako se reaktanti troše, njihova c se smanjuje, sudari su ređi, pa se brzina reakcije smanjuje → brzina reakcije opada sa vremenom.
- Primer – razlaganje H_2O_2 :



- ❖ čist H_2O_2 ($c \sim 40 \text{ mol dm}^{-3}$) – eksplozivna supstanca, trenutna reakcija.
- ❖ vodeni rastvor H_2O_2 ($c \sim 1 \text{ mol dm}^{-3}$) – rastvor stabilan nekoliko meseci, sporo se razlaže.



BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

UTICAJ TEMPERATURE

- Sa povećanjem temperature, brzina hemijske reakcije raste:
 - ❖ povećava se E_k molekula → brže se kreću, češće sudaraju → povećava se broj uspešnih sudara → raste brzina reakcije.
- Empirijsko pravilo: pri povećanju temperature za 10°C , brzina reakcije se povećava 2–4 puta.
- Uticaj t na brzinu hemijske reakcije svodi se na uticaj na konstantu brzine reakcije:

$$v = k[\text{A}]^p[\text{B}]^q$$

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \longrightarrow \text{ARENIJUSOVA JEDNAČINA}$$

A – predeksponencijalni faktor

E_a – energija aktivacije

BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

ENERGIJA AKTIVACIJE

- Logaritmovanjem Arenijusove jednačine:

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

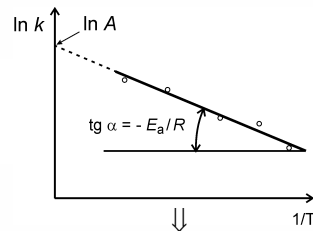
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

jednačina prave:

$$y = b + ax$$

$$x = \frac{1}{T} \quad y = \ln k$$

$$a = -\frac{E_a}{R} \quad b = \ln A$$



⇓
Eksperimentalno određivanje energije aktivacije (iz nagiba).

BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

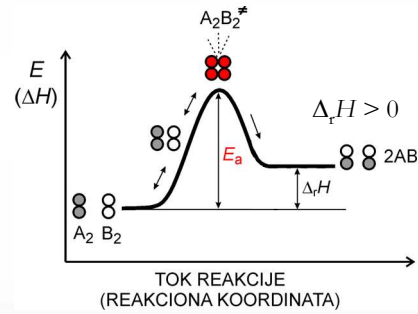
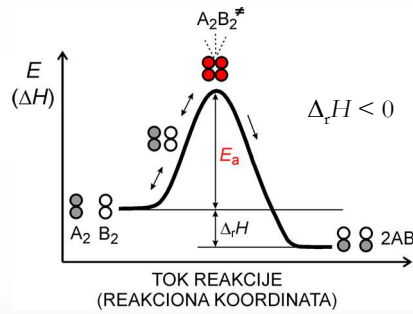
ENERGIJA AKTIVACIJE

- E_a reakcije – minimalna energija koju čestice reaktanata treba da imaju da bi sudar bio efikasan.
- Pored geometrijskog faktora, važan faktor za efikasnost sudara je kinetička energija čestica:
 - ❖ mora biti dovoljno velika da obezbedi energiju potrebnu za raskidanje veza u česticama reaktanata. Nakon raskidanja veza dolazi do formiranja novih u proizvodima reakcije.
- Ako je energija aktivacije neke reakcije $E_a = 150 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow$ ukupna E_k čestica reaktanata mora biti najmanje 150 kJ mol^{-1} da bi došlo do reakcije.
- Što je E_a veća, manji broj čestica ima dovoljnu energiju za efikasan sudar $\rightarrow$ brzina hemijske reakcije je manja.

BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

ENERGIJA AKTIVACIJE

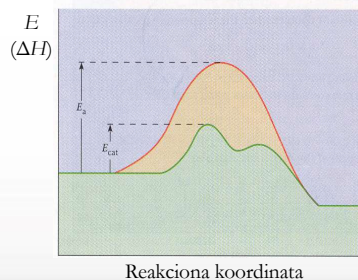
- Aktivirani kompleks ($A_2B_2^*$) → nestabilna čestica velikog sadržaja energije.



BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

UTICAJ KATALIZATORA

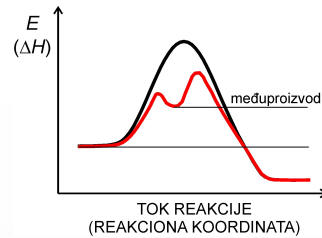
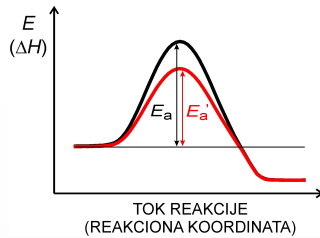
- Katalizator je supstanca koja povećava brzinu hemijske reakcije, a da pri tome iz reakcije izlazi hemijski nepromenjena.
- Katalizator menja mehanizam reakcije i smanjuje energiju aktivacije, zbog čega se brzina reakcije povećava:
 - katalizovana reakcija se često odigrava u nekoliko stupnjeva, pri čemu svaki stupanj ima nižu E_a od nekatalizovane reakcije.



BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

UTICAJ KATALIZATORA

- Način delovanja katalizatora (promena mehanizma reakcije):
 - reaktanti + katalizator → međuproizvodi
 - međuproizvodi → proizvodi + katalizator

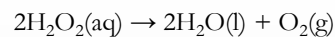
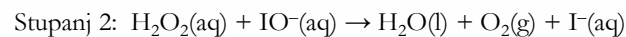
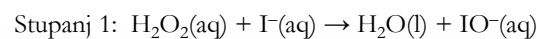
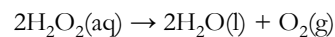


- Katalizator ne deluje ako je reakcija nemoguća i ne pomera hemijsku ravnotežu.
- Inhibitori su supstance koje usporavaju hemijske reakcije.

BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

UTICAJ KATALIZATORA

- Kataliza može biti:
 - homogena (katalizator je u istoj fazi kao i reaktanti)
 - heterogena (katalizator je u različitoj fazi u odnosu na reaktante)
- Primer homogene katalize – razlaganje H_2O_2 u prisustvu jodida:

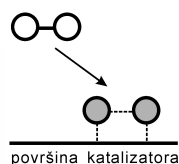


- proizvodi reakcije su isti
- reakcija je brža jer svaki stupanj ima nižu E_a od nekatalizovane reakcije
- katalizator izlazi iz reakcije hemijski nepromenjen

BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

UTICAJ KATALIZATORA

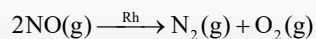
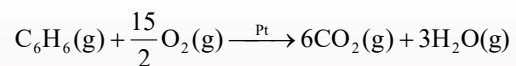
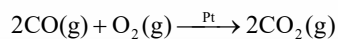
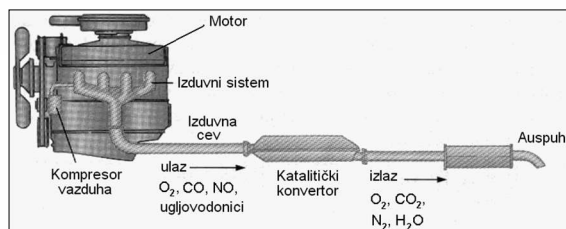
- Primer heterogene katalize – reakcije u gasovitoj fazi koje ubrzavaju čvrsti katalizatori:
 - ❖ jedan reaktant iz gasovite faze se adsorbuje na površini čvrstog katalizatora, pa je olakšana (brža) reakcija između adsorbovanog reaktanta i drugog reaktanta iz gasovite faze.



BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

UTICAJ KATALIZATORA

- ❖ katalitički konvertor automobila – sadrži katalizator koji ubrzava prevođenje CO u CO₂, ugljovodonika u CO₂ i H₂O, kao i NO u N₂.



BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

UTICAJ DODIRNE POVRŠINE

- Kada se reakcija odigrava u heterogenom sistemu, odigrava se na granici faza, pa brzina reakcije zavisi od dodirne površine faza:
 - ❖ što je dodirna površina veća, reakcija je brža.
- Kada su reaktanti u čvrstoj fazi, heterogena reakcija se može ubrzati usitnjavanjem, jer se tako povećava dodirna površina.



- Dodirna površina ima uticaj na brzinu reakcije i kod ostalih heterogenih sistema (npr. smeša dve tečnosti, smeša tečno-čvrsto, smeša čvrsto-gas, itd.)

BRZINA HEMIJSKE REAKCIJE

UTICAJ DODIRNE POVRŠINE

- Pošto kod čvrstih supstanci ne možemo govoriti o uticaju koncentracije na brzinu hemijske reakcije, već o veličini čestica, odnosno dodirnoj površini reaktanata, u zakonima brzine reakcije nikada se ne pojavljuje koncentracija čvrstih supstanci:

