

19.

HEMIJSKA KINETIKA

Napisana hemijska jednačina prikazuje reaktante i produkte reakcije, ili početno i krajnje stanje supstanci koje učestvuju u reakciji. Napisana hemijska reakcija, međutim, ništa ne ukazuje ni na brzinu hemijske reakcije, ni na pojedinačne promene vezane za molekule i atome. Na osnovu prednjeg, moguće je razmatrati dve strane dinamike hemijskih reakcija.

Prvo, brzinu iščezavanja reaktanata, ili brzinu nastajanja produkata reakcije, što čini takozvanu formalnu kinetiku, koja proučava zavisnost brzine reakcije od koncentracije reagujućih supstanci. Formalna kinetika daje kinetiku ukupne reakcije, kinetiku koja se može odrediti ogledom. Najvažniji rezultat formalne kinetike je određivanje zakona brzine hemijske reakcije. Zakonitosti koje važe za brzine hemijskih reakcija su od velikog praktičnog značaja, jer omogućuju izračunavanje vremena odigravanja i prinosa reakcije, što je sa gledišta njihove ekonomičnosti, važno kako za metalurške, tako i za tehnološke procese.

Drugo, većina hemijskih reakcija odigrava se kroz niz stupnjeva koji se nalaze između početnog i krajnjeg stanja reakcije. Pojedinačni stupanj reakcije naziva se elementarnom reakcijom. Skup svih pojedinačnih stupnjeva, ili elementarnih reakcija, čini mehanizam hemijske reakcije. Utvrđivanje mehanizma hemijske reakcije je najvažniji zadatak hemijske kinetike. Zakonitosti vezane za mehanizam hemijske reakcije ne izučavaju se u formalnoj kinetici.

Na osnovu izloženog sledi da se hemijska kinetika bavi brzinama i mehanizmima hemijskih reakcija.

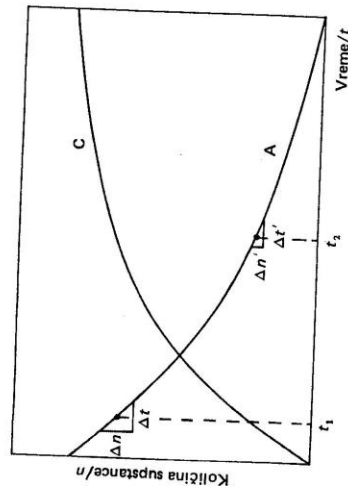
Neke hemijske reakcije odigravaju se veoma brzo, druge veoma polako, pa se za izučavanje njihove kinetike moraju primeniti različite eksperimentalne tehnike.

FORMALNA KINETIKA.

Definicija brzine reakcije. Neka se ima reakcija:



Stehiometrijski koeficijenti, ν_A za reaktante su negativni ($\nu_A = -a$, $\nu_B = -b$), a za produkte pozitivni ($\nu_C = c$, $\nu_D = d$). Brzina hemijske reakcije u zatvorenom sistemu konstantne zapremine izražava se kao promena količine (ili koncentracije) jedne od reagujućih ili nastalih supstanci u jedinici vremena, tj. kao diferencijal količine (koncentracije) supstance po vremenu, kako je to prikazano na sl. 19.1.



Sl. 19.1. Promena količine supstance n za vreme hemijske reakcije, u kojoj 1 mol A biva potpuno pretvoren u 1 mol C.

Ako se količine supstanci A i C izražene u molovima obeležu sa n_A i n_C , tada, za brzinu opadanja količine supstance A, ili brzinu priraštaja količine supstance C, u formalnoj kinetici, ako se ove brzine obeležu sa ν_A i ν_C , važi:

$$\nu_A = -\frac{dn_A}{dt} \quad \text{i} \quad \nu_C = \frac{dn_C}{dt} \quad (19.2)$$

gde je t vreme.

Slični izrazi mogu se napisati i za supstance B i D. Po jednačini (19.2) $\nu_A = \nu_C$ samo za slučaj da je $a = c$, da tokom reakcije ne nastaju stabilni međuprodukti i da su koncentracije svih prisutnih nestabilnih produkata nezavisne od vremena. U daljem razmatranju smatraće se da su prednji uslovi ispunjeni.

Ako je jednačina (19.1) jedina reakcija u sistemu brzina reakcije može se izraziti pomoću samo jedne veličine, takozvanog domašaja reakcije (ν , 14. glavu). Domašaj reakcije ξ definiše se izrazom:

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad (19.3)$$

gde je ν simbol za bilo koju supstancu, n_B količina supstance izražena u molovima, a ν_B stehiometrijski koeficijent supstance B. SI jedinica za ξ je mol.

Ako ho brzina hemijske reakcije obeleži sa J , za hemijsku reakciju (19.1) važi:

$$J = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt} \quad (19.4)$$

SI jedinica za J je mol s^{-1} .

Kada se reakcija odigrava u homogenoj sredini i u zatvorenom sistemu ne dolazi do promene zapremine V , brzina reakcije ν može se prikazati kao funkcija vremenske promene koncentracije c ($\nu_B = n_B/V$) reaktanata i produkata reakcije:

$$\nu = \frac{d(\xi/V)}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc_D}{dt} \quad (19.5)$$

Reakcije koje se odigravaju u rastvorima praćene su beznačajnim promenama zapremine, pa se na njih može primeniti jednačina (19.5). Veličine J i ν su nezavisne od vrste supstance čija se promena molova ili koncentracije prati tokom vremena. ν ima dimenzije koncentracije po vremenu (mol $m^{-3} s^{-1}$) i određuje se ogledom uz uslov konstantnosti temperature.

Napomena: Kako se u hemiji i fizičkoj hemiji koncentracija rastvora često izražava molaritetom c_M , tj. brojem molova supstance u 1 dm^3 rastvora, to se u jednačinama koje slede mogu koristiti i koncentracija c i molaritet c_M , pri čemu treba voditi računa o jedinicama u kojima se izražava rezultat.

EKSPERIMENTALNE METODE ODREĐIVANJA BRZINE REAKCIJE.

Mogu se razlikovati metode neposrednog merenja koncentracije supstanci i dinamičke metode merenja. Neposredno merenje promene koncentracije neke supstance u funkciji vremena zahteva, da se tehnika merenja prilagodi datom sistemu i uslovima odigravanja reakcije. Iz sistema se uzastopno uzimaju uzorci za analizu, ako treba brzo ohlade i nekom pogodnom brzim metodom izvrši analiza. Još bolje je primeniti fizičko-hemijske metode merenja promene koncentracije, kada nije potrebno uzimati uzorke za analizu. Na primer, za reakcije u gasovitom stanju meri se promena zapremine u funkciji od vremena pri konstantnom pritisku, ili se meri pritisak pri konstantnoj zapremini. U zavisnosti od prirode sistema mogu se meriti promene gustine, električne provodljivosti, apsorpcije svetlosti i drugo u funkciji vremena a pri konstantnoj temperaturi.

U kontinualnim procesima ova merenja služe da se podesi protok reaktanata, vreme potrebno za odigravanje reakcije, kako bi se izvršila optimizacija procesa.

U slučaju veoma brzih reakcija, reakcija koje uspostavljanje ravnoteže postižu za manje od 10^{-3} s, tj. brže su nego što se reaktanti mogu pomešati, koriste se relaksacione metode. Uspostavljena hemijska ravnoteža brzom pro-

monom, na primer, temperature, električnog polja, pobuđivanja elektrona, bliva poremećena. Ponovno uspostavljanje ravnoteže – relaksacija – odigrava se uz karakteristično vreme relaksacije koje omogućuje da se odredi brzina reakcije.

KINETIKA PROSTIH REAKCIJA

Neka se ima elementarna reakcija



Za elementarnu reakciju karakteristična veličina je **molekularnost reakcije** koja predstavlja broj čestica koje učestvuju u elementarnoj reakciji, čime ukazuju na molekularni mehanizam reakcije. U pogledu molekularnosti reakcija razlikuju se monomolekulske, bimolekulske i trimolekulske reakcije. Na primer, razlaganje jodovodonika na povišenoj temperaturi teče po reakciji:



Sledi, da je neophodno, da se sudare dva molekula jodovodonika koji poseduju dovoljnu energiju, da bi nastali molekuli joda i vodonika. Reakcija (19.7) je bimolekulska.

Zakon brzine za reakciju (19.6) glasi:

$$v = k c_A^a c_B^b \quad (19.8)$$

gde je v brzina reakcije, k **konstanta brzine reakcije** (specifična brzina reakcije), dok su a i b **apsolutne vrednosti** stehiometrijskih koeficijenata reakcije, čija suma u ovom slučaju nije nikad veća od 3, a mogu imati vrednosti samo celih brojeva. Ostali simboli imaju ranije dato značenje.

Međutim, reakcije mogu teći uz obrazovanje međuprodukata, na primer, mol reaktanata reaguje sa molom rastvarača ili katalizatora, pri čemu međuprodukti svojim daljim razlaganjem daju produkte reakcije. Ogledi određivanja zakona ukupne brzine reakcije ne mogu se prikazati jednadžinom (19.8), već uobičajen izraz zavisnosti brzine reakcije v od koncentracije česnika u reakciji ima oblik:

$$v = k c_A^p c_B^q \quad (19.9)$$

gde p , q itd. kao eksponenti mogu biti celi brojevi ili decimalni razlomci. Sledi, da je brzina nekih reakcija proporcionalna proizvodu koncentracija steonovanih eksponentima.

Veličina k u jednačini (19.9) bila bi brzina reakcije, kada bi se ona odigavala uz uslov, da su koncentracije učesnika u reakciji jednake jedinici. Konstanta brzine reakcije k **zavisí od temperature** i uticaj temperature na konstantu brzine reakcije je velik, dok vrednosti za k ne zavise od koncentracije ili do našaja reakcije. Pošto tokom odigravanja reakcije koncentracija supstanci A i

B opadu sa vremenom, to će i brzina reakcije da opada sa vremenom kako to predviđa jednačina (19.2). Međutim, konstanta brzine k reakcije ostaje nepromenjena tokom reakcije, pa je ona od većeg značaja za karakterisanje brzine reakcije nego sama brzina. Pošto je brzina reakcije proporcionalna aktivnoj koncentraciji reagenasa, to brzina reakcije ne zavisi od ukupne količine reagenasa. Na primer, 2 litra ($c_A = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) rastvora susptance A razlagaće se istom brzinom kao i 1 litar ovog rastvora, ako je temperatura oba rastvora jednaka; međutim, 1 litar ($c_A = 2 \text{ mol dm}^{-3}$) rastvora supstance A raspadaće se dvaput većom brzinom.

U slučaju heterogenih reakcija aktivna koncentracija reagenasa je ona koja se ima u reakcionoj zoni. Na primer, brzina kojom se razlaže amonijak na usijanoj platinskoj žici proporcionalna je broju molekula amonijaka koji su adsorbovani na površini platine.

RED REAKCIJE

Eksponenti p , q itd. u jednačini (19.9) predstavljaju **red reakcije** s obzirom na odgovarajuće supstance, pa je reakcija p -tog reda po supstanci A, a q -tog reda po supstanci B itd. Suma $p+q+\dots = n$ daje ukupan red reakcije, tj. reakcija je n -tog reda. Za elementarne reakcije suma $p+q$ nikad nije veća od 3. Red reakcije može biti prikazan i razlomkom, na primer u slučaju dve spore reakcije koje ne mogu da se razdvoje, a imaju približno iste konstante brzine reakcija. Dve reakcije koje imaju istu stehiometriju mogu imati različite redove reakcija, što je rezultat različitih mehanizama ovih reakcija. Red reakcije određuje se iz zakona brzine koji važi za posmatranu reakciju.

REAKCIJE NULTOG REDA

Neka se ima reakcija nultog reda:



Za brzinu reakcije može se napisati:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_0 c_A^n \quad (19.10)$$

Kada je red reakcije $n = 0$, sledi:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_0 \quad (19.11)$$

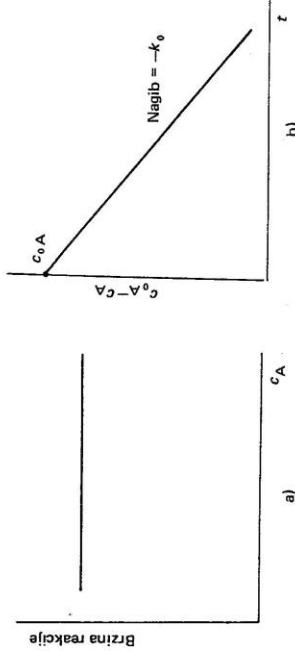
Integraljenjem jednačine (19.11) u granicama $t = 0$ i $t = t$ dobija se

$$\int_{c_A}^{c_0} dc_A = c_A - c_{0A} = \int_0^t k_0 dt = -k_0 t,$$

ili

$$c_A = c_{0A} - k_0 t \quad (19.12)$$

gde su c_{0A} i c_A koncentracije u vremenu $t = 0$ i $t = t$. Grafik brzina reakcije u funkciji od koncentracije prikazan je na sl. 19.2a, a grafik $(c_{0A} - c_A)$ u funkciji od vremena t prikazan na sl. 19.2b pokazuje da je to prava linija s nagibom $-k_0$, gde je k_0 konstanta brzine reakcije nultog reda.



Sl. 19.2. Reakcija nultog reda: a) grafik brzina reakcije nasuprot koncentracije reaktanta, b) grafik na osnovu jednačine (19.12)

Vreme $t_{1/2}$ potrebno da se odigra 50% reakcije, kada je $c_A = c_{0A}/2$ iznosi:

$$t_{1/2} = \frac{c_{0A}}{2k_0} \quad (19.13)$$

Sledi da je $t_{1/2}$ proporcionalno početnoj koncentraciji reaktanta. Veličina $t_{1/2}$ dobila je naziv **poluvreme reakcije** i karakteristična je veličina za reakcije.

REAKCIJE PRVOG REDA

Za slučaj kada je red reakcije $n = 1$, jednačina (19.10) dobija oblik:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad (19.14)$$

gde je sa k_1 obeležena konstanta brzine reakcije prvog reda, dok ostali simboli imaju ranije dato značenje. Razdvajanjem promenljivih dobija se:

$$\frac{dc_A}{c_A} = -k_1 dt \quad (19.15)$$

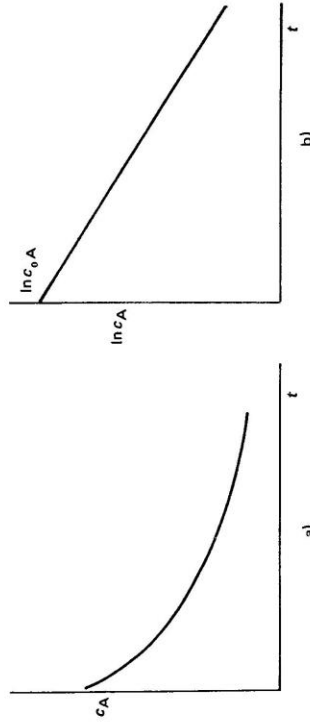
Integriranjem u granicama c_{0A} do c_A i od $t = 0$ do $t = t$ sledi:

$$\ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -k_1 t, \text{ ili } 2,303 \log \frac{c_A}{c_{0A}} = -k_1 t, \quad (19.16)$$

ili

$$c_A = c_{0A} \cdot e^{-k_1 t} \text{ odnosno } c_A = c_{0A} \cdot \exp(-k_1 t) \quad (19.17)$$

Iz jednačine (19.16) sledi da konstanta brzine k_1 reakcije prvog reda ima jedinicu s^{-1} . Ako je $k_1 = 0,05 s^{-1}$, to znači da se reaktant razlaže brzinom od 5% u sekundi. Na sl. 19.3 prikazana su dva grafika koji se odnose na reakciju prvog reda: a) zavisnost koncentracije reaktanta u funkciji vremena t , koja je matematički predstavljena jednačinom (19.17) b) zavisnost $\ln c_A$ od t , prema jednačini (19.16): $\ln c_A = -k_1 t + \ln c_{0A}$.



Sl. 19.3. Reakcija prvog reda: a) zavisnost koncentracije c_A reaktanta u funkciji od vremena t , b) zavisnost $\ln c_A$ od t .

Ako se pri određivanju brzine neke reakcije dobiju zavisnosti prikazane na sl. 19.3 tada je to reakcija prvog reda. Drugi način da se ustanovi, da li je neka reakcija prvog reda, sastoji se i u izračunavanju vrednosti k_1 iz sledeće jednačine

$$k_1 = -\frac{1}{t} \ln \frac{c_A}{c_{0A}} \quad (19.18)$$

za uzastopne vrednosti vremena t . Numeričke vrednosti za k_1 ne treba sistematski da variraju s vremenom t . Po jednačini (19.18) sledi da je vrednost k_1 nezavisna od jedinica koncentracije koje se koriste.

Za praktična izračunavanja jednačina (19.18) može da se pretvori u drugačiji oblik. Neka a označava početnu koncentraciju reaktanta, x koncentraciju reaktanta koji je izreagovao u toku vremena t , tada će $(a-x)$ predstavljati koncentraciju preostalog reaktanta posle vremena t . Zamenom ovih vrednosti u jednačinu (19.18) i pretvaranjem prirodnih logaritama u dekadine dobija se

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad (19.19)$$

Brzine različitih reakcija mogu da se uporede na osnovu vrednosti konstante brzine reakcije ili na osnovu poluvremena reakcije.

Poluvremene reakcije prvog reda odgovara vrednosti $x = a/2$, pa iz jednačine (19.19) sledi:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_1} \quad (19.20)$$

Iz jednačine (19.20) sledi da poluvremene reakcije $t_{1/2}$ za reakcije prvog reda ne zavisi od koncentracije odnosno količine reaktanta na početku reakcije.

Kao primer reakcije prvog reda može se uzeti reakcija razlaganja azot (V)-oksida, N_2O_5 . Azot (V)-oksid u gasovitom stanju ili rastvoren u nekom inertnom rastvaraču raspada se na kiseonik i azot (IV)-oksid, N_2O_4 , a ovaj poslednji raspada se na azot (IV)-oksid, NO_2 , tako da se mogu napisati reakcije:



Ogledu odgovara reakcija (19.22).

Kada se razlaganje N_2O_5 vrši iz rastvora u ugljentetrahloridu nastali NO_2 ostaje u rastvoru, dok se zapremina nastalog kiseonika može izmeriti pomoću gasne birete i na taj način odrediti količina kiseonika nastalog tokom vremena, a time posredno koncentracija N_2O_5 u rastvoru. Ogledom dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 19.1.

Tablica 19.1. Razlaganje N_2O_5 rastvorenog u CCl_4 na $45^\circ C$

t/s	c/mol dm ⁻³	log c	$k_1/10^{-4} s^{-1}$ (po jednačini (19.18))
0	2,33	0,367	-
184	2,08	0,318	6,32
319	1,91	0,281	6,23
526	1,67	0,223	6,22
867	1,36	0,133	6,23
1198	1,11	0,045	6,03
1877	0,72	1,857	6,42
3215	0,55	1,740	6,42
3144	0,34	1,531	5,88

REAKCIJE DRUGOG REDA

Pojtoje dve vrste reakcija drugog reda. Prva vrsta se prikazuje jednačinom



Brzinu promene koncentracije reaktanta A je:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A^2 \quad (19.24)$$

gde je k_2 konstanta brzine reakcije drugog reda i jedinica joj je $mol^{-1} m^3 s^{-1}$. Razdvajanjem promenljivih jednačine (19.24) i integriranjem dobija se:

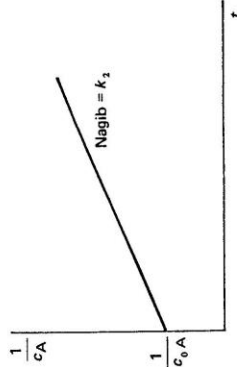
$$-\int_{c_A}^{c_0} \frac{dc_A}{c_A^2} = \int_0^t k_2 dt$$

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_0} + k_2 t \quad (19.25)$$

Grafik $1/c_A$ nasuprot t je prava linija s nagibom jednakim k_2 , kako je prikazano na sl. 19.4. Pored ovoga, proverava da li je reakcija drugog reda, može se izvršiti i izračunavanjem konstante k_2 za uzastopna vremena t . Poluvreme $t_{1/2}$ ovakve reakcije drugog reda dato je relacijom:

$$\frac{1}{c_0/2} - \frac{1}{c_0} = k_2 t_{1/2}, \text{ odakle je } t_{1/2} = \frac{1}{k_2 c_0} \quad (19.26)$$

Jednačina (19.26) pokazuje da je poluvremene reakcije drugog reda funkcija početne koncentracije reaktanta. Ono je obrnuto proporcionalno početnoj koncentraciji reaktanta.



Sl. 19.4. Zavisnost $1/c_A$ od t za reakciju drugog reda.

Druga vrsta reakcija drugog reda može se prikazati reakcijom



Ove reakcije su uobičajenije. Brzina reakcije prikazuje se izrazom

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k_2 c_A c_B \quad (19.28)$$

Ovo je rješenje prethodnog integral. Pošto je višestruki dajemo samo krajnji izraz:

$$\frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{c_B c_{0A}}{c_A c_{0B}} = k_2 t.$$

gde je $k_2 = k_2 c(\text{H}_2\text{O})c(\text{H}^+)$. Na osnovu jednačine (19.38) sledi da se reakcija hidrolize estra pokorava zakonu brzine reakcije prvog reda, pa se ovakve reakcije zovu **reakcije pseudo prvog reda**.

REAKCIJE TREĆEG REDA

Primeri reakcija trećeg reda mogu biti sledeće reakcije:



Zakoni brzine reakcija (19.39) imaju sledeće oblike:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_A^3, \quad v = -\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_A^2 c_B, \quad v = -\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_A c_B^2 \quad (19.40)$$

Jednačine (19.40) mogu se integraliti pošto sve koncentracije budu izražene putem članova jedne promenljive, na sličan način, kako je to pokazano u prethodnim primerima. Kao primer reakcije trećeg reda mogu se navesti reakcije u kojima učestvuju azot-monoksidi:



Kada je reakcija n -tog reda, a početne koncentracije reaktanata jednake, zakon brzine reakcije glasi:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_A^n \quad (19.43)$$

Jednačina (19.43) može da se logaritmuje, čime se dobija relacija

$$\log\left(-\frac{dc_A}{dt}\right) = \log k_3 + n \log c_A \quad (19.44)$$

Jednačina (19.44) koristi se na sledeći način. Na osnovu rezultata dobijenih integranom načinu se grafik s koordinatama c_A nasuprot t za određene vremenske intervale odigravanja reakcije. Odredi se vrednost nagiba dc_A/dt za više različitih vrednosti vremena t , pri čemu se vrednosti za c_A očitavaju s grafika. Sada se nađini grafik s koordinatama $\log(-dc_A/dt)$ nasuprot $\log c_A$. Nagib dobijene prave linije predstavlja red n reakcije, kako na to upućuje jednačina (19.44). Može se postupiti i na drugačiji način. Odredi se početni nagib (videti sl. 19.60) krivih koje pokazuju zavisnost c_A u funkciji od vremena t a za različite početne koncentracije reaktanta A. Iz grafika s koordinatama vrednosti

početnih nagiba nasuprot logaritma početnih koncentracija odredi se nagib dobijene prave, vrednost nagiba predstavlja red reakcije.

Koristeći prvu od jednačina (19.40) uz razdvajanje promenljivih dobija se izraz

$$-\frac{dc_A}{c_A^3} = k_3 dt \quad (19.45)$$

Integraljenjem jednačine (19.45) u granicama c_{0A} za vreme $t=0$ i c_A za vreme $t = t$ daje rezultat:

$$\int_{c_{0A}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^3} = -k_3 \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{2c_A^2} - \frac{1}{2c_{0A}^2} = k_3 t,$$

ili

$$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{c_{0A}^2} \right) \quad (19.46)$$

U tabeli 19.2. prikazani su zbirno zakoni brzina hemijskih reakcija.

Tabela 19.2. Pregled zakona brzina reakcija A → produkti, $c = c_A$.

Red reakcije	Diferencijalni oblik	Oblici integrala	$t_{1/2}$ s	Jedinično za k
0	$\frac{dc_A}{dt} = k_0$	$c_A = c_{0A} - k_0 t$	$\frac{c_{0A}}{2k_0}$	$\text{mol}^2 \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$
1	$\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$	$c_A = c_{0A} e^{-k_1 t}$, ili $k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{0A}}{c_A}$	$\frac{\ln 2}{k_1}$	s^{-1}
2	$\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A^2$	$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{0A}} + k_2 t$, ili $k = \frac{1}{t} \frac{c_{0A} - c_A}{c_{0A} c_A}$	$\frac{1}{k_2 c_{0A}}$	$\text{mol}^2 \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$
2*	$\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A c_B$	$\frac{1}{c_B - c_{0B}} \ln \frac{c_B c_{0A}}{c_A c_{0B}} = k_2 t$, ili $k_2 = \frac{1}{t} \frac{\ln \frac{c_B c_{0A}}{c_A c_{0B}}}{\frac{c_B - c_{0B}}{c_{0B}} - \frac{c_A - c_{0A}}{c_{0A}}}$	-	$\text{mol}^2 \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$
3	$\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_A^3$	$\frac{1}{2c_A^2} - \frac{1}{2c_{0A}^2} = k_3 t$, ili $k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{c_{0A}^2} \right)$	$\frac{3}{2k_3 c_{0A}^2}$	$(\text{mol} \text{dm}^{-3})^2 \text{s}^{-1}$
3**	$\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_A^2 c_B$	$\frac{1}{(2c_{0B} - c_{0A})^2} \left[\frac{(2c_{0B} - c_{0A})(c_{0A} - c_A)}{c_{0A} c_A} + \ln \frac{c_A c_{0B}}{c_{0A} c_A} \right] = k_3 t$	-	$(\text{mol} \text{dm}^{-3})^2 \text{s}^{-1}$

*: za A + B → produkti

**): za 2A + B → produkti

METODE ODREĐIVANJA REDA REAKCIJE

Pre nego što se počne razmatranje mehanizama reakcija, kao prvi zadatak postavlja se pitanje određivanja reda reakcije. Za ovu svrhu koriste se najčešće sledeće tri metode.

Metoda integrala. Najuočljiviji podatak je, da se određuju koncentracije reaktanata za različite intervale vremena odigravanja reakcije i dobijene vrednosti uvrste u jednačine kinetike prikazane u obliku integrala u tablici 19.2. Jednačina koja bude dala najkonstantnije vrednosti za k za različite intervale vremena ukazuje na red reakcije.

Metoda poluvremena reakcije. Izrazi u tablici 19.2 za vrednost $t_{1/2}$ u funkciji od početne koncentracije reaktanta omogućuju određivanje reda reakcije. Metoda se sastoji u tome da se odredi zavisnost $t_{1/2}$ od početne koncentracije. Ustanovljeno je da je za reakciju n -tog reda poluvreme reakcije proporcionalno količniku $1/c_{0A}^{n-1}$, odnosno:

$$t_{1/2} = \frac{A}{c_{0A}^{n-1}}, \quad (19.47)$$

gde je A konstanta proporcionalnosti. Logaritmovanjem jednačine (19.47) dobija se izraz:

$$\ln t_{1/2} = \ln A - (n-1) \ln c_{0A} \quad (19.48)$$

Ako se za dve početne koncentracije $c_{0A}(1)$ i $c_{0A}(2)$ znaju poluvremena reakcije $t_{1/2}(1)$ i $t_{1/2}(2)$, kada se ovi podaci zamene u gornjoj jednačini sledi:

$$\begin{aligned} \ln t_{1/2}(1) &= \ln A - (n-1) \ln c_{0A}(1) \\ \ln t_{1/2}(2) &= \ln A - (n-1) \ln c_{0A}(2) \end{aligned}$$

Oduzimanjem prve jednačine od druge i sređivanjem dobija se:

$$n = \frac{\ln t_{1/2}(2) - t_{1/2}(1)}{\ln c_{0A}(1) - \ln c_{0A}(2)} + 1 \quad (19.49)$$

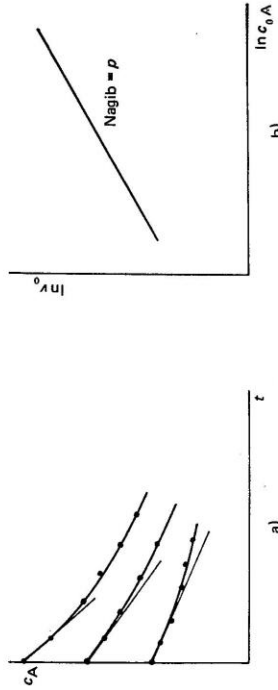
Jednačina (19.49) pruža mogućnost da se red reakcije izračuna, ako su poznati poluvremena reakcije za dve različite početne koncentracije reaktanta. **Diferencijalna metoda.** Diferencijalna metoda služi za određivanje parcijalnog reda reakcije (po posmatranom reaktantu). Ako u opštem slučaju u reakciji učestvuju reaktanti A, B, C, ..., za brzinu reakcije se može postaviti kinetički zakon u opštem obliku:

$$v = k c_A^p c_B^q c_C^r \quad (19.50)$$

Da bi se odredio parcijalni red reakcije po reaktantu A, moraju se izvesti eksperimenti u kojima će se meriti brzina reakcije v pri konstantnim koncentracijama B i C; logaritmovanje jednačine (19.50) uz pomenuti uslov, daje rezultat:

$$\ln v = \ln k + p \ln c_A + \text{const}_1 + \text{const}_2 \quad (19.51)$$

Određivanjem vrednosti v za nekoliko različitih koncentracija supstance A može se odrediti red reakcije p pomoću grafika $\ln v$ nasuprot $\log c_A$, kako je prikazano na sl. 19.6b. Preporučuje se određivanje početne brzine v_0 reakcije za nekoliko različitih početnih koncentracija c_A supstance A, kako je to prikazano na sl. 19.6a. Prednost ovakvog određivanja je u tome što se izbegava eventualni uticaj produkata reakcije na red reakcije. Na isti način, samo održavanjem konstantnih koncentracija reaktanata A i C, odnosno A i B, mogu se odrediti parcijalni redovi reakcije q i r po reaktantima B i C (vidi jedinačinu 19.50). Napred prikazane metode mogu se primeniti samo na idealne slučajeve. U praksi određivanje reda reakcije je složen problem zbog grešaka koje se čine u određivanju koncentracije kao, i drugih činioca koji mogu komplikovati reakciju. Mora se koristiti metoda iznalaženja najboljeg načina da se dođe do cilja.



Sl. 19.6. Određivanje reda reakcije diferencijalnom metodom. a) Određivanje početne brzine v_0 ($t = 0$) reakcije, b) grafik $\ln v_0$ nasuprot $\ln c_A$.

KINETIKA SLOŽENIH REAKCIJA

Sve do sada razmatrane reakcije bile su jednostavne, u tom smislu, da se odigravala samo jedna reakcija u svakom razmatranom slučaju. U složenim reakcijama uz početnu reakciju odigrava se istovremeno i reakcija između produkata reakcije, ili polazna supstanca može da reaguje na nekoliko načina dajući različite produkte reakcije. Od složenih reakcija mogu se pomenuti: a) povratne ili reverzne reakcije, b) paralelne reakcije, c) uzastopne ili konsekutivne reakcije, d) lančane reakcije i e) katalitičke reakcije.

UTICAJ TEMPERATURE NA BRZINU HEMIJSKE REAKCIJE

Arenijusova (Arrhenius) jednačina. Uticaj temperature na brzinu hemijske reakcije je veoma velik. S porastom temperature brzina hemijske reakcije raste. Tako, na primer, raspadanju aceton-dikarbonske kiseline na temperaturi 273 K odgovara konstanta brzine prvog reda $k_1 = 2,46 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, a poluvreme reakcije $t_{1/2} = 28200 \text{ s}$. Na 333 K $k_1 = 5480 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, a $t_{1/2} = 12,6 \text{ s}$. Razlici od 60 K odgovara povećanje konstante brzine za 2200 puta, a poluvreme reakcije od 28200 sekundi smanji se na 12,6 sekundi.

$$k = Ae^{-E^*/RT} \quad (19.89)$$

gde A predstavlja antilogaritam od B iz jednačine (19.81).

Koeficijent A u jednačini (19.89) dobio je naziv **predeksponencijalni faktor, ili faktor frekvencije, ili faktor uspešnosti sudara molekula** i izražava se u istim jedinicama kao i odgovarajuća konstanta brzine reakcije. Vrednost A i E^* u prvoj aproksimaciji ne zavise od temperature i imaju veliki teorijski značaj, jer su određene osobinama molekula koji reaguju.

Kada se znaju A i E^* za neku reakciju, na primer, $B + D \rightarrow$ produkti, tada se za bilo koje koncentracije reagenasa i bilo koju temperaturu može izračunati brzina reakcije po jednačini:

$$v = -\frac{dc_B}{dt} = kc_Bc_D = Ae^{-E^*/RT} \cdot c_Bc_D \quad (19.90)$$

Za većinu reakcija energija aktivacije kreće se od 85000 do 250000 J mol⁻¹ i ona po pravilu određuje brzinu hemijske reakcije. Reakcije kojima odgovara mala vrednost energije aktivacije su brze i obrnuto.

Na sl. 19.11 prikazana je promena potencijalne energije reaktanata u toku hemijske reakcije, ali za slučaj kada je reakcija endotermna. U slučaju endotermne reakcije energija aktivacije mora biti najmanje jednaka promeni entalpije endotermne reakcije.

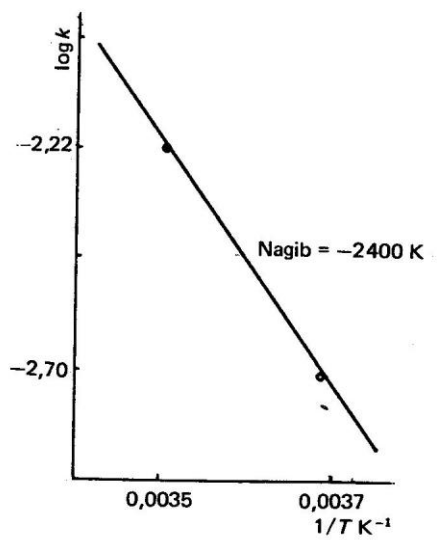
Do vrednosti predeksponencijalnog faktora A i energije aktivacije E^* dolazi se na osnovu vrednosti konstanti brzine k reakcije određenih na nekoliko različitih temperatura. Kada se jednačina (19.89) logaritmuje dobija se izraz

$$\ln k = \ln A - E^*/RT, \quad (19.91)$$

ili pretvaranjem u dekadne logaritme

$$\log k = \log A - \frac{E^*}{2,303 RT} \quad (19.92)$$

Crtanjem grafika $\log k$ u funkciji $1/T$ dobija se prava linija na slici 19.9



Sl. 19.9. $\log k$ u funkciji od $1/T$ (za reakciju sl. 19.8).