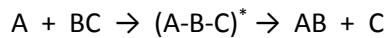


Postulati teorije prelaznog stanja

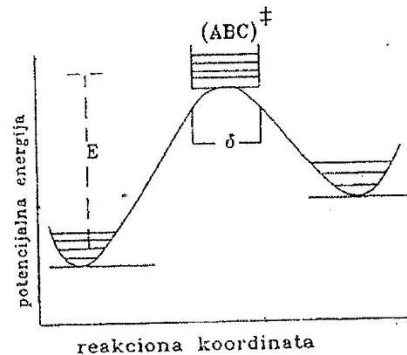
Teorija prelaznog stanja se bazira na ideji da na reakcionom putu kojim sistem prolazi, idući od reaktanata prema produktima, dolazi do formiranja aktiviranog kompleksa kao intermedijernog stanja. To se dešava na vrhu potencijalne barijere, a da bi se izračunala brzina odnosno konstanta brzine hemijske reakcije po teoriji prelaznog stanja, potrebno je uvesti niz postulata. Posmatrajmo jednostavnu hipotetičku reakciju:



u kojoj se stvara aktivirani kompleks $(A-B-C)^*$.

I POSTULAT. Aktivirani kompleks ima sve osobine koje imaju i normalni molekuli, ali se od njih razlikuje samo u tome što je jedan vibracioni stepen slobode aktiviranog kompleksa zamijenjen translacijom duž reakcione koordinate.

II POSTULAT. Formirani aktivirani kompleks koji postoji duž segmenta reakcionog puta δ nalaziće se u jednodimenzionalnoj potencijalnoj jami. Na vrhu potencijalne barijere, u okolini sedlaste tačke, formira se aktivirani kompleks koji postoji u potencijalnoj jami duž segmenta reakcionog puta δ (slika 1.) Brzina reakcije je jednaka proizvodu koncentracije formiranog aktiviranog kompleksa i frekvence njegovog prelaska preko ove barijere.



Slika 1. Promjena energije duž reakcione koordinate

Molekuli aktiviranog kompleksa koji se nalaze u potencijalnoj jami širine δ mogu imati sve moguće vrijednosti brzine, ali se mogu kretati kako prema proizvodu reakcije, tako i prema reaktantima. Za reakciju su bitni samo aktivirani molekuli koji se kreću prema produktima.

Broj molekula aktiviranog kompleksa u jedinici zapremine koji u jedinici vremena prodju kroz barijeru je brzina reakcije.

III POSTULAT. Početni reaktanti uvijek su u ravnoteži sa molekulima aktiviranog kompleksa. Konstanta brzine reakcije će zavisiti od konstante ravnoteže reakcije formiranja aktiviranog kompleksa iz reaktanata.

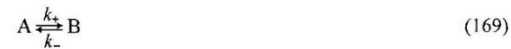
Aktivirani kompleks ima tri stepena slobode za translaciju i dva stepena slobode za rotaciju.

Entropija aktiviranja

ΔS sadrži doprinose pojedinih oblika kretanja: translacije, rotacije, vibracije, unutrašnje rotacije i simetrije aktiviranog kompleksa i reaktanata.

Energija aktivacije povratnih reakcija

Kod povratnih reakcija



odnos konstanti brzina reakcije u smeru s leva u desno i u smeru s desna u levo je jednak konstanti ravnoteže:

$$K^\ominus = \frac{k_+}{k_-} \quad (170)$$

Ako se jednačina (170) logaritmuje, a zatim diferencira po temperaturi, dobije se

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{d \ln k_+}{dT} - \frac{d \ln k_-}{dT} \quad (171)$$

Iz hemijske termodinamike je poznato da je zavisnost standardne konstante ravnoteže od temperature povezana sa standardnom promenom entalpije preko jednačine

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} \quad (172)$$

dok iz Arenijusove jednačine (165) sledi da je zavisnost konstante brzine reakcije od temperature povezana sa energijom aktivacije preko jednačine

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (173)$$

Kombinovanjem jednačina (171) - (173) dobija se da je promena entalpije povratne reakcije jednaka razlici energija aktivacije u direktnom i povratnom smeru:

$$\Delta_r H^\ominus = E_{a+} - E_{a-} \quad (174)$$

što je eksperimentalno potvrđeno u velikom broju slučajeva.

Kada se u jednačinu (170) zameni Arenijusova jednačina (166) za pojedinačne konstante brzina, dobija se:

$$K^\ominus = \frac{A_+}{A_-} \exp\left(-\frac{E_{a+} - E_{a-}}{RT}\right) \quad (175)$$

S druge strane, za standardnu konstantu ravnoteže važi sledeća veza sa standardna promenom Gibsove energije, odnosno standardnom promenom entalpije i entropije reakcije:

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ominus}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT}\right) \quad (176)$$

Poređenjem jednačina (175) i (176) može se zaključiti da je odnos predeksponencijalnih faktora reakcije u direktnom i povratnom smeru određen standardnom promenom entropije reakcije:

$$\frac{A_+}{A_-} = \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ominus}{R}\right) \quad (177)$$

tog mehanizma. Da bi se ova dva slučaja razlikovala, treba detaljno ispitati reakciju, npr. treba nekom od pogodnih tehnika pokušati da se detektuju još neke vrste osim reaktanata i proizvoda, odnosno da se detektuju intermedijari. U nekim slučajevima zavisnost brzine reakcije od temperature može pomoći da se razlikuje elementarna od složene reakcije. U nastavku će biti pokazano kako se na osnovu složenog reakcionog mehanizma izvodi zakon brzine.

Paralelne reakcije

Supstanca A može biti reaktant u dve reakcije koje se odigravaju istovremeno:



Ovakve reakcije se nazivaju paralelne, konkurentne ili kompetitivne.

Zavisnost koncentracije A od vremena jednostavno je izvesti pretpostavljajući da se obe reakcije odigravaju nezavisno jedna od druge. Brzina trošenja vrste A je

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A] \quad (191)$$

odakle se integracijom dobija

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (192)$$

Brzina nastajanja vrste B je

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (193)$$

pa se nakon integracije

$$\int_0^{[B]} d[B] = k_1 [A]_0 \int_0^t e^{-(k_1 + k_2)t} dt \quad (194)$$

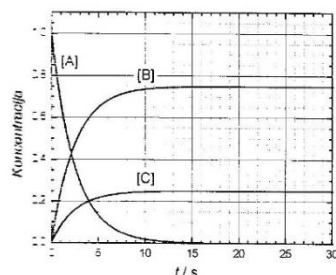
dobija jednačina

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad (195)$$

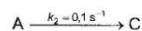
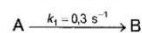
koja pokazuje da je u $t \rightarrow \infty$ udeo reaktanta A koji je konvertovan u B jednak $k_1/(k_1 + k_2)$. Slično važi za koncentraciju proizvoda C:

$$[C] = \frac{k_2 [A]_0}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad (196)$$

Iz jednačina (195) i (196) sledi da je odnos koncentracija proizvoda B i C u bilo kom trenutku jednak odnosu konstanti brzina reakcija u kojima oni nastaju, k_1/k_2 . Promena koncentracije vrsta A, B i C tokom vremena prikazana je na Sl. 8.



Sl. 8. Promena koncentracije reaktanta i proizvoda u paralelnim reakcijama prvog reda



42

Ako je jedna od konstanti brzine mnogo veća od druge, onda je brzina smanjenja koncentracije reaktanta A određena većom konstantom. To se može zaključiti iz jednačine (192), jer kada je npr. $k_1 \gg k_2$, konstanta k_2 se u eksponencijalnom članu zanemaruje. U tom slučaju će i dominantan proizvod reakcije biti supstanca B.

Energija aktivacije složenih reakcija

Arenijusova teorija uticaja temperature na kinetiku hemijskih reakcija implicitno podrazumeva da se hemijske reakcije ponašaju kao elementarne. Međutim, mnoge reakcije slede složene mehanizme i tada energija aktivacije u sebi sadrži energije aktivacije nekih (ne uvek svih) elementarnih stupnjeva koje čine mehanizam reakcije, pri čemu se najčešće zadržava odnos konstante brzine i temperature definisan jednačinom (165). To znači da Arenijusovi parametri imaju smisla i kod složenih reakcija, ali u tom slučaju predstavljaju integralne pokazatelje date složene reakcije.

Uzmimo za primer nepovratnu hemijsku reakciju



koja sledi najjednostavniji konsektivni mehanizam:



u kome je prvi stupanj u ravnoteži. O konsektivnim reakcijama će biti reči kasnije, a za sada je dovoljno reći da se može smatrati da je prvi stupanj u ravnoteži ukoliko je $k_{+2} \ll k_{+1}$ i $k_{-2} \ll k_{-1}$. Pod tim uslovima se eksperimentalno pokazuje da reakcija sledi kinetiku prvog reda:

$$v = k[A] \quad (181)$$

pri čemu je

$$k = \frac{k_{+1} \cdot k_{+2}}{k_{-1}} \quad (182)$$

Kada se jednačina (182) logaritmuje, diferencira po temperaturi i pomnoži sa RT^2 , dobije se

$$RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \frac{d \ln k_{+2}}{dT} + RT^2 \frac{d \ln k_{+1}}{dT} - RT^2 \frac{d \ln k_{-1}}{dT} \quad (183)$$

Uzimajući u obzir Arenijusovu definiciju energije aktivacije (168), iz prethodne jednačine sledi:

$$E_a = E_{a,+2} + E_{a,+1} - E_{a,-1} \quad (184)$$

Budući da je

$$E_{a,-1} - E_{a,-1} = \Delta H_1^\ominus \quad (185)$$

energija aktivacije složene reakcije je jednaka

$$E_a = E_{a,+2} + \Delta H_1^\ominus \quad (186)$$

Energija aktivacije složenih reakcija se često naziva **prividna** ili **efektivna energija aktivacije** da bi se naglasilo da ona odražava temperaturnu zavisnost više elementarnih stupnjeva u mehanizmu reakcije. Jednačina (186) pokazuje da efektivna energija aktivacije može biti i veća i manja od energije aktivacije sporijeg stupnja u reakciji, jer ΔH_1^\ominus može biti i pozitivno i negativno. Na primer, ako se u prvom stupnju formira adsorbovana vrsta, standardna promena entalpije tog stupnja je negativna, i tada je ukupna energija aktivacije manja od energije aktivacije drugog stupnja. Moguće je čak da eksperimentalno određena efektivna energija aktivacije bude negativna (brzina reakcije se smanjuje sa povećanjem temperature kao na Sl. 7d), što bi u prethodnom primeru odgovaralo slučaju kada je ΔH_1^\ominus negativno i po apsolutnoj vrednosti veće od energije aktivacije sporijeg stupnja u reakciji. Treba naglasiti da je energija svakog pojedinačnog elementarnog stupnja uvek pozitivna, ali efektivna energija aktivacije kod reakcija čiji se mehanizam sastoji od konsektivnih stupnjeva može biti negativna, mada su reakcije sa negativnom energijom aktivacije retke.

Predeksponencijalni faktor složenih reakcija je povezan sa mehanizmom na isti način kao i energija aktivacije.

Konsekutivne reakcije

Mnoge hemijske reakcije se odigravaju kroz više stupnjeva, odnosno više elementarnih reakcija. Najjednostavniji mehanizam koji se može pretpostaviti za reakciju



jeste niz od dve konsekutivne (uzastopne) reakcije u kojima reaktant A prvo daje intermedijar I, koji se zatim konvertuje u proizvod P:



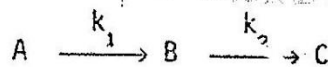
Oba stupnja su elementarna, odnosno obe reakcije su prvog reda. Brzina kojom se troši reaktant A određena je samo prvim stupnjem:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (200)$$

5.4 KONSEKUTIVNE REAKCIJE

Pod konsekutivnim procesom se podrazumeva svaki skup elementarnih reakcija u kojima produkt u jednoj, postaje reaktant u drugoj reakciji. Budući da je integracija po odgovarajućim brzinama moguća samo u ograničenom kinetičkim jednačinama, ovde će biti obradjeno nekoliko primera tip konsekutivnih reakcija. Danas se, posredstvom računara, mnogi sistemi umesto analitički rešavaju numerički. Izabrani primeri konsekutivnih reakcija pre svega će ilustrovati neke opšte zakone koje vaze u slučaju konsekutivnih mehanizama.

* Ako se u prvoj reakciji, koja ima konstantu k_1 , reaktant A transformiše u produkt B, a produkt u narednoj reakciji daje supstancu C:



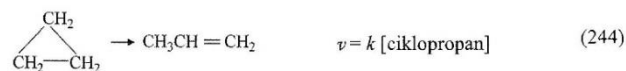
brzine po pojedinim komponentama ovog reakcionog sistema biće:

$$\begin{aligned} -\frac{dA}{dt} &= k_1 A \\ \frac{dB}{dt} &= k_1 A - k_2 B \\ \frac{dC}{dt} &= k_2 B \end{aligned}$$

Prva jednačina daje brzinu nastajanja reaktanta a treća brzinu nastajanja proizvoda. Supstancu B u ovoj reakciji posmatramo kao intermedijarnu vrstu.

Teorija monomolekulskih reakcija - Lindeman-Hinšelvudov mehanizam

Mnoge reakcije u gasovitoj fazi se ponašaju kao reakcije prvog reda. Takva je na primer reakcija izomerizacije ciklopropana



Postavlja se problem kako objasniti da ova reakcija sledi zakon brzine prvog reda, kada molekul dobija dovoljno energije za reakciju u sudaru sa drugim molekulima, što je bimolekulska reakcija. Treba naglasiti da se reakcije u gasovitoj fazi koje slede zakon brzine prvog reda u literaturi često nazivaju **monomolekulskim**, što je neprecizan termin. One se odigravaju po složenijem mehanizmu u kome je samo jedan od stupnjeva monomolekulski.

Prema Lindeman-Hinšelvudovom mehanizmu (*Frederick Lindemann, Cyril Norman Hinshelwood*), reakcija



se odigrava tako da se prvo dva molekula A sudare pri čemu jedan od njih nakon sudara ima veću energiju i postaje energetski ekscitovan (molekul A*):



Ekscitovani molekul može i da izgubi taj višak energije u sudaru sa drugim molekulom, što se zove stupanj deaktivacije:



Oba ova stupnja su bimolekulska. Međutim, ekscitovani molekul može i da se dezintegriše ili da se unutar njega preraspodele atomi, odnosno može da pređe u proizvod reakcije, što predstavlja stupanj konverzije:



koji je monomolekulski stupanj.

Brzina formiranja proizvoda P je, na osnovu stehiometrijske jednačine za stupanj konverzije

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_b [\text{A}^*] \quad (249)$$

U navedenom mehanizmu intermedijar je ekscitovani molekul A*. Ako primenimo aproksimaciju o stacionarnom stanju, njegova koncentracija se ne menja tokom vremena:

$$\frac{d[\text{A}^*]}{dt} = k_a [\text{A}]^2 - k_{-a} [\text{A}^*][\text{A}] - k_b [\text{A}^*] = 0 \quad (250)$$

Kada se ova jednačina reši po [A*], dobija se da je

$$[\text{A}^*] = \frac{k_a [\text{A}]^2}{k_b + k_{-a} [\text{A}]} \quad (251)$$

pa je brzina formiranja proizvoda P:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b [A^*] = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k_{-a} [A]} \quad (252)$$

Ovako izveden zakon brzine očigledno nije prvog reda. Međutim, ako je brzina stupnja deaktivacije mnogo veća od brzine monomolekulskog raspada ($k_{-a} [A] \gg k_b$), jednačina (252) se svodi na

$$\frac{d[P]}{dt} = k [A] \quad \text{gde je} \quad k = \frac{k_a k_b}{k_{-a}} \quad (253)$$

što je zakon brzine prvog reda. Velika brzina deaktivacije u odnosu na brzinu monomolekulskog raspada odgovara uslovima velike koncentracije reaktanta, odnosno visokim pritiscima, jer su tada bimolekulski sudari mnogo česti. Pri niskim priscima učestalost bimolekulskih sudara je znatno manja, pa brzina monomolekulskog raspada postaje veća od brzine stupnja deaktivacije ($k_b \gg k_{-a} [A]$). Tada jednačina (252) postaje

$$\frac{d[P]}{dt} = k_a [A]^2 \quad (254)$$

što je zakon brzine drugog reda. Na osnovu ovog razmatranja može se zaključiti da se reakcija (245) ponaša kao reakcija drugog reda pri niskim pritiscima, a kao reakcija prvog reda pri visokim pritiscima.

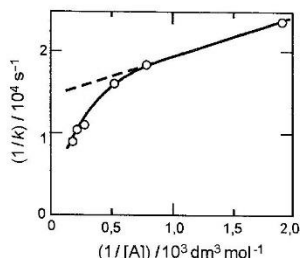
Kompletan zakon brzine (252) se može napisati i kao

$$\frac{d[P]}{dt} = k [A] \quad \text{gde je} \quad k = \frac{k_a k_b [A]}{k_b + k_{-a} [A]} \quad (255)$$

Efektivna konstanta brzine k može se preurediti u jednačinu

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_a [A]} + \frac{k_{-a}}{k_b} \quad (256)$$

koja pokazuje da bi zavisnost $1/k - 1/[A]$, odnosno $1/k - 1/p$ trebalo da bude prava linija. Eksperimentalni podaci prikazani na Sl. 12 pokazuju da $1/k$ zaista raste sa $1/[A]$, ali i da pri visokim pritiscima postoji značajno odstupanje od prave linije koju predviđa jednačina (256).



Sl. 12. Zavisnost konstante brzine izomerizacije *trans*-CHD=CHD od pritiska pokazuje odstupanje od zavisnosti predviđene jednačinom (256) koja je prikazana isprekidanom linijom.

Jedan od razloga za nesaglasnost između teorije i eksperimenta je što Lindeman-Hinšclvdov mehanizam nije uzeo u obzir da je za odigravanje reakcije neophodna specifična ekscitacija molekula. Na primer, kod reakcije izomerizacije ciklopropana (244) ključni momenat je raskidanje jedne C–C veze i do toga dolazi samo ako je vibracija te veze visoko ekscitovana. Kada se dva molekula ciklopropana sudare, višak energije se raspoređuje na vibracije svih veza u molekulu i na rotaciju celog molekula, tako da će do izomerizacije doći tek kada se sva energija akumulira u jednoj C–C vezi. Ovo sugeriše da treba praviti razliku između energetske ekscitovanog molekula A^* kod kojeg je višak energije raspoređen na više veza i aktiviranog molekula A^\ddagger koji je specifično ekscitovan za datu reakciju. Prema tome, monomolekulski stupanj (248) treba da se razloži na dva stupnja:



od kojih svaki ima svoju konstantu brzine. Prema *Rice-Rampersperger-Kassel*-ovoj teoriji, vrednosti tih konstanti brzina zavise od broja i frekvencije vibracionih modova molekula, dok je *Marcus* pored vibracije veza uzeo u obzir i rotaciju molekula.

Lančane reakcije

Lančane reakcije su poseban tip složenih reakcija koje se odigravaju kroz čitav niz elementarnih reakcija. Svaka lančana reakcija u svom mehanizmu mora sadržati stupanj inicijacije lanca, stupnjeve propagacije i stupanj terminacije lanca. U ovom mehanizmu se javljaju najmanje dva visokoreaktivna intermedijara koji se nazivaju nosioci lanca. Oni nastaju u stupnju inicijacije i zatim učestvuju u stupnjevim propagacijama. U prvom stupnju propagacije uklanja se prvi intermedijar, a drugi nastaje. U drugom stupnju propagacije drugi intermedijar regenerira prvi intermedijar i tako se nastavlja lanac. Barem u jednom od stupnjeva propagacije mora se utrošiti reaktant i barem u jednom se mora formirati proizvod. Reakcija na ovaj način teče sve dok se reaktanti ne

58

potroše ili dok jedan ili oba nosioca lanca ne pređu u nereaktivne vrste. Što se tiče vrste terminacije, lančani mehanizam slede mnoge reakcije u gasovitoj fazi, kao i reakcije polimerizacije u tečnoj fazi.

Primer lančane reakcije u gasovitoj fazi je reakcija između H_2 i Br_2 :

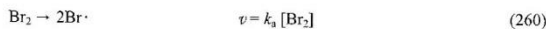


Eksperimentalno je utvrđeno da ona sledi zakon brzine:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]} \quad (259)$$

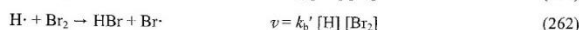
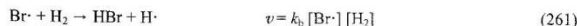
koji ukazuje na složenost mehanizma reakcije. Mehanizam kojim se može objasniti navedeni zakon brzine je lančani mehanizam koji se sastoji iz stupnja inicijacije, dva stupnja propagacije, stupnja inhibicije i stupnja terminacije:

1. Početak lanca ili **inicijacija** u kojem nastaje prvi nosilac lanca

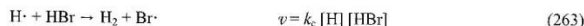


gde \cdot označava nespareni elektron, odnosno naglašava da je $Br\cdot$ radikal.

2. Rast lanca ili **propagacija** koja čine dva stupnja. U prvom stupnju prvi nosilac lanca, $Br\cdot$, generiše drugog nosioca, $H\cdot$, a u drugom stupnju $H\cdot$ regeneriše $Br\cdot$

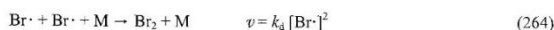


3. Usporavanje ili **inhibicija** u kojem jedan nosilac lanca regeneriše drugog nosioca, ali se pri tome proizvod reakcije ne formira, već troši



Ovaj stupanj je zapravo povratna reakcija prvog stupnja propagacije.

4. Kada bi se odigrali samo stupnjevi inicijacije, propagacije i inhibicije, lančana reakcija bi mogla da traje beskonačno. Međutim, moguća je i rekombinacija nosilaca lanca bez formiranja novog nosioca, što predstavlja stupanj **terminacije**



M označava treće telo (molekul ili zid suda) koje apsorbuje energiju koja se oslobodi rekombinacijom. Njegova koncentracija se ne pojavljuje u zakonu brzine, jer je konstantna i sadržana je u konstanti brzine. Mogući stupanj terminacije je i reakcija između $H\cdot$ i $H\cdot$, ali se pokazalo da je njen doprinos ukupnoj reakciji mali, te se može zanemariti.

Na početku izvođenja zakona brzine prvo treba napisati jednačinu za brzinu formiranja HBr:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_b [Br\cdot] [H_2] + k_b' [H\cdot] [Br_2] - k_c [H\cdot] [HBr] \quad (265)$$

Koncentracije intermedijara $[H\cdot]$ i $[Br\cdot]$ se mogu povezati sa koncentracijom reaktanata H_2 i Br_2 , koristeći aproksimaciju o stacionarnom stanju:

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = k_b [Br\cdot] [H_2] - k_b' [H\cdot] [Br_2] - k_c [H\cdot] [HBr] = 0 \quad (266)$$

$$\frac{d[Br\cdot]}{dt} = 2 k_a [Br_2] - k_b [Br\cdot] [H_2] + k_b' [H\cdot] [Br_2] + k_c [H\cdot] [HBr] - 2 k_d [Br\cdot]^2 = 0 \quad (267)$$

Kada se jednačine (266) i (267) sabere i nova jednačina reši po $[Br\cdot]$, dobije se da je stacionarna koncentracija radikala $Br\cdot$

$$[Br\cdot] = \left\{ \frac{k_a [Br_2]}{k_d} \right\}^{1/2} \quad (268)$$

