

Fizikalna kemija 2

Kemijska kinetika i koloidna kemija

P. W. Atkins i J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 9. izdanje, 2010, Oxford University Press.

C. A. Trapp, M. P. Cady i C. Giunta, *Students' Solutions Manual To Accompany Atkins' Physical Chemistry*, 9. izdanje, 2010, Oxford University Press.

P. W. Atkins i J. de Paula, *Physical Chemistry For The Life Sciences*, 2. izdanje, 2011, Oxford University Press.

T. Cvitaš: *Fizikalna kemija*, rukopis knjige u pripremi, dostupna poglavlja u Centralnoj kemijskoj knjižnici PMF-a ili na adresi: ftp://ftp.chem.pmf.hr/pub/cvitas/Fiz_Kem/III_Kinetika

V. Tomišić, T. Preočanin, N. Kallay, *Osnove fizikalne kemije-predavanja*, Zagreb, 2009., dostupno na adresi:

ftp://ftp.chem.pmf.hr/pub/TPreocanin/BiologijaKemija/Fizikalna_kemija_2/skripta_2009.pdf

Kemijska kinetika

Kemijska kinetika je područje fizikalne kemije koje obuhvaća istraživanje brzine kemijskih reakcija i mehanizma kojima se kemijske reakcije i drugi procesi odvijaju.

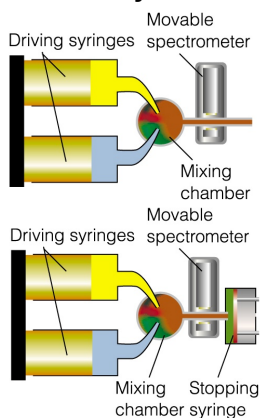
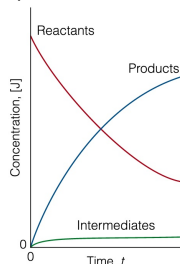
Brzina reakcije opisuje napredovanje kemijske reakcije u vremenu.

Mehanizam reakcije je prihvatljiv opis niza strukturnih i energetskih promjena koje se odvijaju tijekom neke reakcije ili procesa.

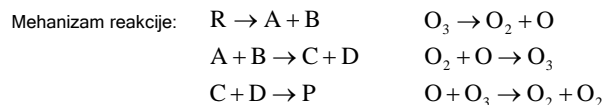
Kemijska kinetika je od važnosti u brojnim područjima znanosti.

Mjerenje brzine reakcije

Tijek kemijske reakcije prati se tako da se određuje sastav reakcijskog sustava nakon miješanja reaktanata prikladnom eksperimentalnom metodom.



Kemijska kinetika

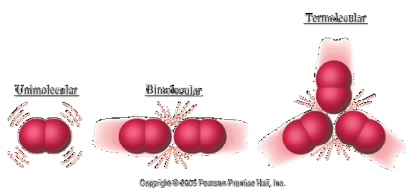


Reakcije se na molekularnoj razini mogu odvijati nizom elementarnih reakcija (proces) odnosno reakcijskih koraka (stupnjeva).

Molekularnost reakcije

Pokazuje broj molekula koje sudjeluju u jednom reakcijskom koraku (stupnju).

Elementarne reakcije mogu biti uni-, bi- i tri-molekularni procesi (reakcije).



Brzina kemijske pretvorbe

Doseg reakcije: $\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i}$

(n_i i $n_{i,0}$ su množine tvari u vremenu t_0 i na početku reakcije, ν_i je stehiometrijski koeficijent, pozitivan za produkte i negativan za reaktante).

Brzina kemijske pretvorbe je prirast dosega reakcije s vremenom (ekstenzivna veličina):

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt}$$

Brzina kemijske reakcije

Brzina reakcije je prirast koncentracije nekog reaktanta ili produkta s vremenom (intenzivna veličina):

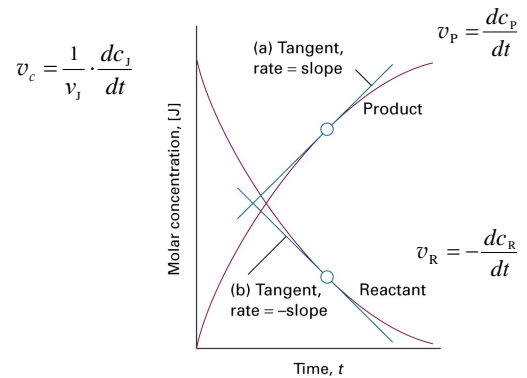
$$v_c = \frac{1}{\nu_j} \cdot \frac{dc_j}{dt}$$

(c_j je koncentracija tvari J u vremenu t , ν_j je stehiometrijski koeficijent, pozitivan za produkte i negativan za reaktante).

Brzina trošenja ili nestajanja reaktanta R: $v_R = -\frac{dc_R}{dt}$

Brzina nastajanja produkta P: $v_P = \frac{dc_P}{dt}$

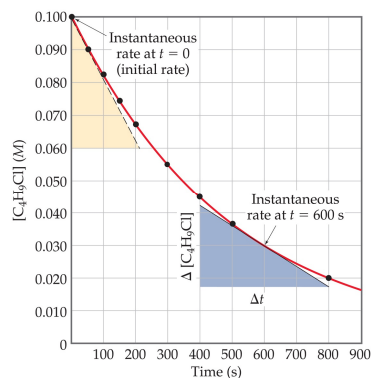
Brzina kemijske reakcije



Brzina kemijske reakcije

$$v_c = \frac{1}{\nu_j} \cdot \frac{dc_j}{dt}$$

Time, t (s)	$[C_2H_5Cl]$ (M)
0.0	0.1000
50.0	0.0905
100.0	0.0820
150.0	0.0741
200.0	0.0671
300.0	0.0549
400.0	0.0448
500.0	0.0368
800.0	0.0200
10,000	0



Zakon za brzinu reakcije

Brzina reakcije razmjerna je koncentraciji reaktanta.

Za reakciju: $R + 2A + 3B \rightarrow P + 2C + \dots$ brzina reakcije je:

$$v = -\frac{dc_R}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_P}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dc_C}{dt}$$

Zakon za brzinu reakcije pokazuje kako brzina neke reakcije ovisi o koncentracijama svih sudionika reakcije u nekom vremenu.

Za gornju reakciju, zakon za brzinu bi mogao biti:

$$v = k \cdot c_R \cdot c_A^2 \cdot c_B^3$$

Zakon za brzinu reakcije odražava mehanizam reakcije.

Red reakcije

Red reakcije jednak je sumi eksponenata iz zakona za brzinu reakcije.

Ako je zakon za brzinu neke reakcije: $v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \cdot c_C^c$

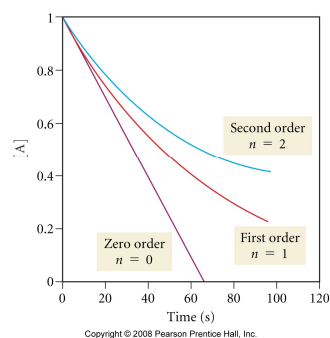
Red te reakcije biti će jednak $n = a + b + c$

a , b i c su red reakcije obzirom na reaktante A, B i C, redom.

Red reakcije ne mora odgovarati stehiometrijskim koeficijentima i ne mora biti cijeli broj.

Red reakcije

Ovisnost koncentracije reaktanta u nekom vremenu od početka reakcije reakcije ovisi o redu reakcije.



Konstanta brzine reakcije

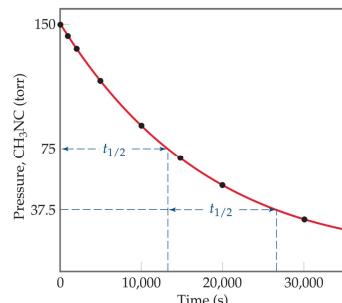
Konstanta (koeficijent) brzine neke reakcije je konstanta proporcionalnosti iz utvrđenog zakona za brzinu te reakcije.

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \cdot c_C^c$$

Konstanta (koeficijent) brzine neke reakcije jednaka je brzini te reakcije pri jediničnim koncentracijama svih sudionika reakcije.

Vrijeme polureakcije

Vrijeme polureakcije $t_{1/2}$ je vrijeme potrebno da se koncentracija reaktanta smanji na polovicu od početne koncentracije tog reaktanta.



Određivanje zakona za brzinu reakcije

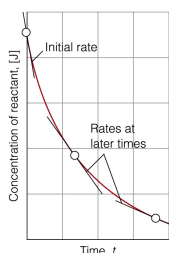
$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \cdot c_C^c$$

Metoda izolacije - koncentracije svih reaktanata osim jednog drže se u velikom suvišku. Tako se reakcija svede na pseudo- n -ti red i moguće je odrediti red reakcije obzirom na taj manjinski reaktant. Postupak se ponovi za svaki od reaktanata.

$$v = k' \cdot c_A^a \quad k' = k \cdot c_B^b \cdot c_C^c$$

Metoda početnih brzina - mjeri se početna brzina pri različitim koncentracijama jednog reaktanta.

$$v_0 = k' \cdot c_{A,0}^a$$



Integrirani zakon za brzinu reakcije

Zakon za brzinu reakcije je diferencijalna jednačba.

Integriranjem zakona za brzinu reakcije možemo dobiti koncentracije reaktanata i produkata kao funkcije proteklog vremena.

Za reakciju: $R + 2A + 3B \rightarrow P + 2C + \dots$

brzina reakcije je:

$$v = -\frac{dc_R}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_P}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dc_C}{dt} = k \cdot c_R \cdot c_A^2 \cdot c_B^3$$

Reakcije nultog reda



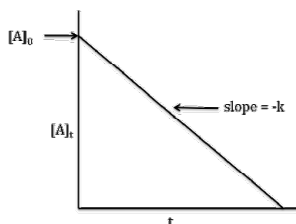
Zakon za brzinu reakcije nultog reda je: $v = -\frac{dc_A}{dt} = k$

Integriranjem zakona za brzinu reakcije nultog reda dobijemo:

$$c_{A,t} = c_{A,0} - k \cdot t$$

$$[A] = [A]_0 - k \cdot t$$

Brzina reakcije nultog reda je konstantna i ne ovisi o koncentracijama reaktanata.



Reakcije prvog reda



Zakon za brzinu reakcije prvog reda je: $v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A$

Integriranjem zakona za brzinu reakcije prvog reda dobijemo:

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

Poluvrijeme reakcije prvog reda iznosi:

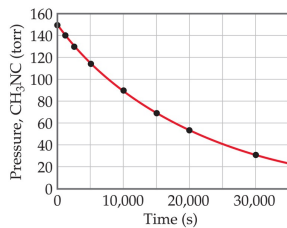
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Reakcije prvog reda

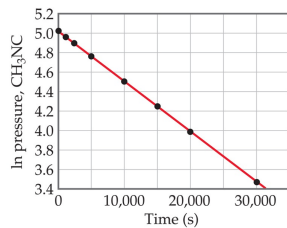


$$c_{A,t} = c_{A,0} \cdot e^{-kt}$$

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A$$



$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$



$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

Reakcije drugog reda



Zakon za brzinu reakcije drugog reda je: $v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^2$

Integriranjem zakona za brzinu reakcije drugog reda dobijemo:

$$\frac{1}{c_{A,t}} - \frac{1}{c_{A,0}} = k \cdot t$$

Poluvrijeme reakcije drugog reda iznosi:

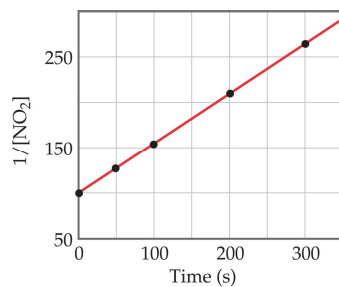
$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_{A,0}}$$

Reakcije drugog reda

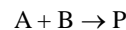


$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^2$$

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$



Reakcije drugog reda



Zakon za brzinu reakcije drugog reda je:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B$$

Integriranjem zakona za brzinu reakcije drugog reda dobijemo:

$$\frac{1}{c_{A,0} - c_{B,0}} \cdot \ln \frac{c_{A,t} \cdot c_{B,0}}{c_{A,0} \cdot c_{B,t}} = k \cdot t$$

Integrirani zakon za brzinu reakcije

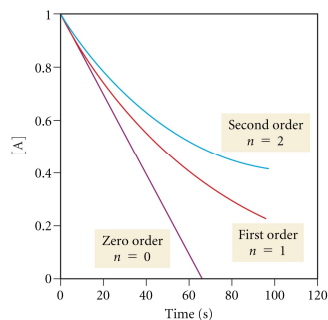
Table 21.3 Integrated rate laws

Order	Reaction	Rate law*	$t_{1/2}$
0	$A \rightarrow P$	$v = k$ $k \cdot t = x$ for $0 \leq x \leq [A]_0$	$[A]_0 / 2k$
1	$A \rightarrow P$	$v = k[A]$ $k \cdot t = \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x}$	$(\ln 2) / k$
2	$A \rightarrow P$	$v = k[A]^2$ $k \cdot t = \frac{x}{[A]_0([A]_0 - x)}$	$1 / k[A]_0$
	$A + B \rightarrow P$	$v = k[A][B]$ $k \cdot t = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
	$A + 2B \rightarrow P$	$v = k[A][B]$ $k \cdot t = \frac{1}{[B]_0 - 2[A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
	$A \rightarrow P$ with autocatalysis	$v = k[A][P]$ $k \cdot t = \frac{1}{[A]_0 + [P]_0} \ln \frac{[A]_0([P]_0 + x)}{([A]_0 - x)[P]_0}$	
3	$A + 2B \rightarrow P$	$v = k[A][B]^2$ $k \cdot t = \frac{2x}{2[A]_0 - [B]_0([B]_0 - 2x)[B]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
$n \geq 2$	$A \rightarrow P$	$v = k[A]^n$ $k \cdot t = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{([A]_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right)$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$

* $x = [P]$ and $v = dx/dt$.

Red reakcije

Ovisnost koncentracije reaktanata u nekom vremenu od početka reakcije reakcije ovisi o redu reakcije.



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.