

LIT.: Filipović, P. *Sabioncello*, Laboratorijski priručnik, I dio, knjiga druga. Tehnička knjiga, Zagreb 1960. — I. Filipović, P. *Sabioncello*, Laboratorijski priručnik, I dio, knjiga prva. Tehnička knjiga, Zagreb 1962. — N. H. Furman, Standard methods of chemical analysis. Van Nostrand Co., New York 1962. — I. Filipović, P. *Sabioncello*, Laboratorijski priručnik, I dio, knjiga treća. Tehnička knjiga, Zagreb 1965. — D. A. Skoog, D. M. West, Fundamentals of analytical chemistry, Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York 1969. — F. Korte, Methodicum chemicum, Volume 1, Analytical methods. Academic Press, New York 1974. — C. L. Wilson, D. W. Wilson, Comprehensive analytical chemistry. Elsevier Publishing Co., Amsterdam, serija. — I. M. Kolthoff, P. J. Elving, Treatise on analytical chemistry. Interscience Publishers, New York, serija. — F. J. Welcher, Standard methods of chemical analysis. Van Nostrand Co., New York, serija.

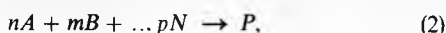
M. Široki, B. Tamhina

KEMIJSKA KINETIKA, grana fizičke kemije koja se bavi istraživanjem brzina kemijskih reakcija. Sve kemijske reakcije teku određenom brzinom, koja je u prvom redu ovisna o temperaturi i koncentraciji tvari koje reagiraju. Neke su reakcije tako brze da izgledaju trenutačne, npr. neutralizacija jake kiseline jakim bazom, a druge su tako spore, npr. spajanje kisika i vodika, da se ni tokom mjeseci pa i godina ne može otkriti promjena.

Red i molekularnost reakcije. Brzina reakcije razmjerna je koncentraciji tvari koja reagira u homogenom sustavu. Zbog toga što se u toku reakcije koncentracija tvari smanjuje, smjnjivat će se i brzina kemijskog procesa s vremenom. Ako tvar *A* prelazi u reakcijski produkt *P*, izraz za brzinu reakcije može se formulirati kao promjena koncentracije reaktanta ili produkta s vremenom:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A], \text{ odnosno } \frac{d[P]}{dt} = k[A], \quad (1)$$

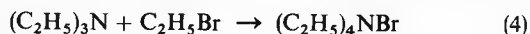
gdje *t* označuje vrijeme, *[A]* koncentraciju reaktanta *A*, a *[P]* koncentraciju reakcijskog produkta *P*. Faktor proporcionalnosti *k* je *specifična brzina reakcije* ili konstanta brzine reakcije. U mnogim slučajevima ustanovilo se da brzina reakcije ovisi o umnošku izraza za koncentraciju. Tako, npr., za neku opću reakciju:



u kojoj tvari *A*, *B* i *N* reagiraju i daju produkt *P*, izraz za brzinu reakcije jest:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n[B]^m \dots [N]^p. \quad (3)$$

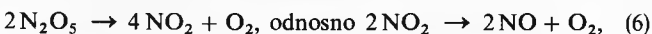
Red reakcije definiran je kao zbroj eksponenata izraza za koncentraciju tvari koje sudjeluju u reakciji. Prema tome, reakcija (2) je (*n + m + ... + p*) reda. Za jednostavne reakcije red reakcije može biti 0, 1, 2 i 3. Reakcije s redom reakcije većim od 3 nisu dokazane. U složenijim reakcijama, koje se sastoje od nekoliko međusobno povezanih reakcija, red reakcije ne mora biti cijeli broj. Brzina reakcije trietilamina s etilbromidom u benzenu:



slijedi jednadžbu za brzinu:

$$-\frac{d[C_2H_5Br]}{dt} = k[C_2H_5Br] \cdot [(C_2H_5)_3N]. \quad (5)$$

To je dakle ukupno reakcija 2. reda (1. reda s obzirom na etilbromid i 1. reda s obzirom na trietilamin). Između oblika stehiometrijske jednadžbe reakcije i kinetičkog reda ne mora postojati direktna ovisnost. Tako su, npr., jednadžbe za razlaganje N_2O_5 i NO_2 istog stehiometrijskog oblika:



ali im je red reakcije različit. Razlaganje N_2O_5 je reakcija 1. reda, a razlaganje NO_2 reakcija 2. reda, jer se ustanovilo da vrijeme slijedeće zakonitosti za brzinu reakcije:

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5], \quad (7)$$

$$-\frac{d[NO_2]}{dt} = k[NO_2]^2. \quad (8)$$

Zakonitosti, koje vrijede za brzinu kemijskih reakcija, imaju veliku praktičnu važnost. Izrazi za tok reakcije primjenjuju se za računanje vremena i prinosa reakcija, što je bitno za vođenje tehnoloških procesa s obzirom na optimalne ekonomske uvjete. Kinetičke zakonitosti uspješno se primjenjuju i u kemijskoj analizi, gdje se najčešće mogu odrediti vrlo male količine tvari koje ubrzavaju ili usporavaju neke kemijske reakcije (katalizatori, odnosno inhibitori).

Mnogo kemijskih reakcija odvija se u više stupnjeva i prolazi kroz više stanja koja se nalaze između početnih reaktanata i krajnjih produkata. Pojedinačni stupanj reakcije naziva se *elementarnom reakcijom*. Sve promjene i pojedinosti u interakciji među molekulama reagirajućih tvari u svim stupnjevima na putu do reakcijskog produkta čine *mehanizam reakcije*. Otkrivanje mehanizama kemijskih reakcija jedan je od glavnih zadataka u kemijskim istraživanjima, a kemijska kinetika najmoćnije je sredstvo u tom radu.

Molekularnost reakcije odgovara broju molekula koje sudjeluju u elementarnoj reakciji i pokazuje na molekulski mehanizam. Razlikuju se monomolekularne, bimolekularne i trimolekularne reakcije. Tako, npr., kinetičke studije razlaganja jodovodika prema jednadžbi:



pokazuju da reakciju uzrokuje sudar dviju molekula HI s dovoljno energije. Elementarni proces uključuje, dakle, dvije molekule, pa je to bimolekularna reakcija. Ta reakcija slijedi istovremeno i zakonitost za reakciju 2. reda.

KINETIKA JEDNOSTAVNIH REAKCIJA

Jednostavnim kemijskim reakcijama smatraju se one u kojima početne tvari reagiraju samo na jedan način i daju jedan ili više produkata koji međusobno dalje ne reagiraju. U kinetičkom smislu jednostavne reakcije razlikuju se prema utjecaju koncentracija početnih tvari na brzinu reakcije.

Reakcije nultog reda. U reakcijama nultog reda brzina stvaranja reakcijskog produkta u toku reakcije je stalna. Izraz za brzinu reakcije $A \rightarrow P$ ima oblik:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A]^0 = k. \quad (10)$$

Integracija jednadžbe daje

$$[P] = kt + C. \quad (11)$$

Integracijska konstanta *C* jednaka je nuli. Naime, na početku reakcije $t = 0$ i $[P] = 0$. Izraz za specifičnu brzinu reakcije ima, dakle, oblik $k = \frac{[P]}{t}$. Vrijeme potrebno za 50% reakcije (kada

je $[P] = \frac{[A]}{2}$) iznosi:

$$t_{1,2} = \frac{[A]}{2k}. \quad (12)$$

Jedinica mjere za specifičnu brzinu *k* jest $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$, tj. koncentracija \times vrijeme⁻¹. Mnoge heterogene reakcije slijede kinetiku nultog reda. Kisik pri stalnom tlaku reagira s ravnom površinom grafita ($C + O_2 \rightarrow CO_2$) stalnom brzinom dok se grafit ne potroši. U proizvodnji margarina hidriranje tekućih biljnih masti uz prisustvo krute platine kao katalizatora dalji je primjer. Mnoge reakcije mogu biti nultog reda samo u specijalno održavanim eksperimentalnim uvjetima. Nije poznat primjer homogene plinske reakcije nultog reda.

Reakcije 1. reda. U reakcijama 1. reda brzina je upravo razmjerna koncentraciji reaktanta. Diferencijalna jednadžba (1) može se pisati u nešto drugačijoj formi:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x), \quad (13)$$

gdje a označuje početnu koncentraciju reaktanta, x koncentraciju reakcijskog produkta poslije proteklog vremena t , a $(a - x)$ koncentraciju preostalog reaktanta nakon vremena t . Nakon razdvajanja varijabli i integriranja dobije se jednadžba za specifičnu brzinu reakcije 1. reda:

$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad (14)$$

Često se ova zakonitost prikazuje u formi:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}, \quad (15)$$

gdje je C_0 početna koncentracija reaktanta, a C_t njezina vrijednost poslije vremena t . Količina ili koncentracija tvari koja reagira opada eksponencijalno s vremenom i reakcija je teoretski završena kada je $t = \infty$. Jedinica mjere za specifičnu brzinu reakcije 1. reda jest s^{-1} (tj. vrijeme⁻¹). Vrijeme potrebno za 50% reakcije dobije se ako se u jednadžbi (14) x zamijeni sa $a/2$.

$$t_{1,2} = \frac{2,303 \cdot \log 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (16)$$

Prema tome, vrijeme potrebno za 50% reakcije ne ovisi o početnoj koncentraciji reagirajuće tvari. To je karakteristika reakcija 1. reda. Do danas je istraženo više reakcija 1. reda u plinskoj fazi i u otopinama. Već spomenuta reakcija razlaganja N_2O_5 jest 1. reda u plinskoj fazi i u nekim otapalima (nitrometan, kloroform, tetraklorugljik i dr.). Međutim, takvih reakcija nema mnogo. Poznat je veliki utjecaj otapala na brzine reakcija 1. reda. Trinitrobenzojeva kiselina razlaže se u vodi 20 puta brže nego u toluenu i oko 800 puta brže nego u nitrobenzenu.

Reakcije 2. reda. Ako u reakciji $A + B \rightarrow P$ brzina ovisi o koncentraciji obaju reaktanata, tada je to reakcija 2. reda, za koju vrijedi zakonitost:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x), \quad (17)$$

gdje su a i b početne koncentracije reaktanata A i B , a x koncentracija reakcijskog produkta P . Brzina reakcije ovisi, dakle, o momentanim koncentracijama reagirajućih tvari na prvu potenciju. Integrirana jednadžba daje izraz za specifičnu brzinu reakcije 2. reda:

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (18)$$

Ako su početne koncentracije tvari A i B jednake ($a = b$), jednadžba će prijeći u oblik:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2. \quad (19)$$

Nakon integracije dobije se:

$$k = \frac{x}{ta(a-x)} \quad (20)$$

Ta jednadžba vrijedi i za reakciju 2. reda u kojoj je reaktant samo jedna tvar (npr. $2A \rightarrow P$). Jedinica mjere za specifičnu brzinu reakcije 2. reda jest $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ (tj. koncentracija⁻¹ \times vrijeme⁻¹). Vrijeme potrebno za dio reakcije (za stvaranje dijela reakcijskog produkta) ovisi o početnim koncentracijama reaktanata. Ako je $a = b$, vrijeme za 50% reakcije bit će:

$$t_{1,2} = \frac{1}{ka} \quad (21)$$

Od reakcija 2. reda u plinovitoj fazi već je spomenuto razlaganje NO_2 i HI . Među prvim istraženim reakcijama 2. reda u otopinama bila je hidroliza estera:



Dalje poznate reakcije 2. reda jesu sinteza uree (u otopini):



te različite reakcije s hidroksil-ionom.

Utjecaj otapala na brzinu reakcija 2. reda može biti velik. Tako je, npr., reakcija između trietilamina i etiljodida na $100^\circ C$ u nitrobenzenu vrlo brza, ali je u benzenu oko 12000 puta, a u heksanu oko 300000 puta polaganija.

Reakcije pseudoreda. Ako je, npr., u reakciji 2. reda, $A + B \rightarrow P$, početna koncentracija reaktanta A mnogo veća od koncentracije reaktanta B ($a \gg b$), tada će jednadžba (17) prijeći u oblik:

$$\frac{dx}{dt} = ka(b-x) = k'(b-x), \quad (24)$$

jer je $(a-x) \approx a$ u toku cijele reakcije. Ta jednadžba ima formu izraza za reakciju 1. reda, pa je to tzv. reakcija pseudoprvo reda. Treba istaći da se taj prividni (1.) red odnosi na vremenski tok reakcije, a ne na ovisnost brzine reakcije o koncentraciji. Reakcija, naime, ostaje i dalje 2. reda s obzirom na koncentracije. Ako se, npr., udvostruči početna koncentracija a , brzina će također biti dva puta veća. Tada k' postaje $2k'$, $k'2a = 2k'$. Jedinica specifične brzine reakcije pseudoprvo reda jest s^{-1} . Postoji mnogo primjera za reakcije pseudoreda. Takve su najčešće reakcije s otapalom, solvolize, jer je u njima otapalo u velikom suvišku s obzirom na druge reaktante. To je npr. inverzija saharoze:



zatim reakcije akvacije kompleksnih spojeva prijelaznih kovina:



hidroliza estera i mnoge druge.

KINETIKA SLOŽENIH REAKCIJA

U složenim (istodobnim, simultanim) reakcijama odvija se uz polaznu reakciju istodobno i reakcija između produkata ili polazna tvar reagira na nekoliko načina i daje različite produkte.

Povratne (suprotne, reverzibilne) reakcije. To su reakcije u kojima reakcijski produkti istovremeno reagiraju i daju opet polazne tvari:



Ako su reakcije u oba smjera 1. reda i ako se sa a označi koncentracija tvari A , a sa x koncentracija tvari B , za brzinu reakcije vrijedi izraz:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2x. \quad (28)$$

Kad se postigne kemijska ravnoteža, reakcija dalje ne teče te je brzina jednaka nuli ($\frac{dx}{dt} = 0$), iz čega slijedi:

$$k_1(a-x_r) = k_2x_r, \quad (29)$$

gdje je x_r koncentracija tvari B u ravnoteži. Ako se iz te jednadžbe vrijednost za k_2 stavi u jednadžbu (28), dobije se:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{a}{x_r} (x_r - x). \quad (30)$$

Integrirana jednadžba (30) daje:

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \frac{x_r}{a} \log \frac{x_r}{x_r - x}. \quad (31)$$

Omjer $\frac{a}{x_r}$ za neku reakciju ima stalnu vrijednost. Za računanje specifične brzine polazne reakcije treba poznavati ravnotežnu koncentraciju. Iz jednadžbe (29) može se lako izračunati i k_2 , tj. specifična brzina povratne reakcije. Na temelju istog razmatranja mogu se postaviti diferencijalne jednadžbe i njihovi integrirani oblici za povratnu reakciju 2. reda, zatim za polaznu reakciju 1. reda, a povratnu 2. reda itd.

Usporedne (paralelne) reakcije. U usporednim reakcijama tvar reagira istodobno u dva ili više procesa, tako da istovremeno nastaje više reakcijskih produkata. Najjednostavniji primjer jesu reakcije 1. reda, u kojima reaktant *A* prelazi u produkte *B* i *C*:



Brzina ukupne reakcije mora biti jednaka zbroju brzina dviju reakcija:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x), \quad (33)$$

gdje je $(a-x)$ momentana koncentracija reaktanta. Integrirani oblik te jednadžbe jest:

$$k_1 + k_2 = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x}. \quad (34)$$

Specifična je brzina ukupne reakcije, dakle, suma specifičnih brzina dviju reakcija. Ako su dvije paralelne reakcije istog reda, odnos njihovih specifičnih brzina jednak je odnosu koncentracija stvorenih reakcijskih produkata u svakom času. Iz odnosa koncentracija reakcijskih produkata mogu se pomoću jednadžbe (34) odrediti i specifične brzine objiju reakcija.

Uzastopne (konsekutivne) reakcije. U tim reakcijama produkt jedne reakcije istodobno je i reaktant slijedeće reakcije. Kinetički egzaktno mogu se proučavati uzastopne nepovratne reakcije 1. reda. Za kinetičku obradu složenijih procesa treba uvoditi aproksimacije. Najjednostavnija je reakcija 1. reda u dva stupnja:



Za te stupnjeve vrijede diferencijalne jednadžbe 1. reda i njihovi integrirani oblici:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A], \text{ odnosno } [A] = [A]_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (36)$$

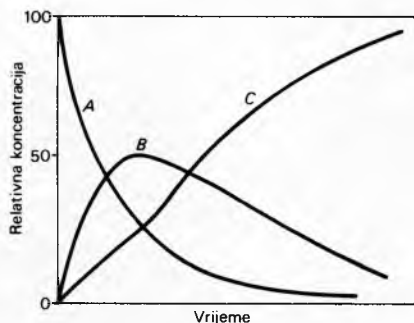
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (37)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]. \quad (38)$$

Koncentracija reaktanta *A* na početku reakcije, $[A]_0$, mora biti:

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C], \quad (39)$$

gdje su $[A]$, $[B]$ i $[C]$ koncentracije tvari u toku reakcije (sl. 1). Iz jednadžbe (36) mogu se lako izračunati $[A]$ i k_1 .



Sl. 1. Promjena koncentracija tvari s vremenom u uzastopnim reakcijama 1. reda: $A \rightarrow B \rightarrow C$

Tok nestajanja tvari *A* neovisan je o sudbini tvari *B*. Koncentracija tvari *B* postiže u toku reakcije svoj maksimum. Što je veća vrijednost omjera k_1/k_2 , to je taj maksimum veći. Da se odredi $[B]$ u toku reakcije, treba kombinirati jednadžbe (36) i (37):

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_2[B] + k_1[A]_0 e^{-k_1 t}. \quad (40)$$

Rješenje te linearne diferencijalne jednadžbe jest:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (41)$$

Upotrebom jednadžbi (38) i (39) može se odrediti brzina stvaranja konačnog produkta *C* i njegova koncentracija u toku reakcije.

Katalitičke reakcije. Kemijske reakcije uz sudjelovanje tvari, koje djeluju na brzinu reakcije i pri tome se ne mijenjaju, nazivaju se katalitičkim reakcijama. O homogenoj katalizi radi se kad je reakcija u cijelosti u jednoj fazi, a o heterogenoj (kontaktnoj) katalizi kada je reakcija uglavnom na granici faza.

Karakteristika *homogene katalize* jest ovisnost brzine reakcije o koncentraciji katalizatora. Katalizator ubrzava neku reakciju na taj način što omogućuje da se reakcija odvija drugim reakcijskim putem, koji ima manju energiju aktivacije od puta nekatalizirane reakcije. U općenitoj reakciji $A \rightarrow P$ katalizator *X* stvara intermedijer *I*:



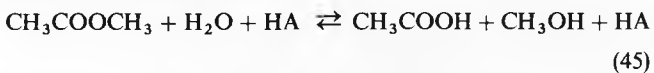
koji se zatim raspada na produkt i katalizator:



Brzina kojom se intermedijer stvara približno je jednaka brzinama kojima se on gubi ($d[I]/dt = 0$, aproksimacija stacioniranog stanja), pa se dobiva izraz:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A][X]}{k_2 + k_3} = k'[A][X], \quad (44)$$

koji pokazuje da je brzina reakcije razmjerna koncentraciji katalizatora. Česta je katalitička reakcija kiselinско-bazna hidroliza, u kojoj se kao katalizatori pojavljuju kiseline i baze. Mnogo je proučavana hidroliza estera koju kataliziraju baze i kiseline. U hidrolizi metilacetata:



sudjeluje i kiselina (opća formula HA) kao katalizator.

Brzina reakcije definirana je izrazom:

$$\frac{dx}{dt} = k'[HA][CH_3COOCH_3], \quad (46)$$

gdje je k' katalitička konstanta, koja uključuje i koncentraciju vode, koja se s obzirom na ester nalazi u suvišku. Katalitička konstanta razmjerna je stupnju disocijacije kiseline, pa se zaključuje da vodikovi ioni djeluju katalitički.

Ako hidroksil-ioni kataliziraju neku reakciju, a uz to i nekatalizirana reakcija ima neku brzinu, tada je izraz za specifičnu brzinu sveukupne reakcije slijedeći:

$$k = k_0 + k_H [H^+] + \frac{k_{OH} K_w}{[H^+]}, \quad (47)$$

gdje su k_0 , k_H i k_{OH} specifične brzine za nekataliziranu reakciju, za reakciju kataliziranu vodikovim ionima i kataliziranu hidroksil-ionima, a K_w je ionski produkt vode. Ovisnost specifične brzine o pH istražena je za više hidrolitičkih reakcija.

Mnogi kinetički rezultati *heterogene katalize* objašnjavaju se adsorpcijom na površinama katalizatora te primjenom Langmuirove adsorpcijske jednadžbe. Pri slaboj adsorpciji plina dio površine pokrivene adsorbiranim plinom jest $S = fp$, pri umjerenj adsorpciji taj je dio $S = fp^{1/n}$, a pri potpunoj adsorpciji, gdje je čitava površina katalizatora pokrivena adsorbiranim plinom, $S = 1$ (p je tlak plina, f koeficijent adsorpcije, a n konstanta). Smatra se da u heterogenim plinskim reakcijama može reagirati samo adsorbirani plin. Prema tome je brzina

reakcije razmjerna dijelu površine pokrivena plinom, pa su izrazi za brzinu reakcije za slabu adsorpciju jednog reaktanta:

$$-\frac{dp}{dt} = kS = kfp = k'p, \quad (48)$$

za umjerenu adsorpciju jednog reaktanta:

$$-\frac{dp}{dt} = kfp^n = k'p^n, \quad (49)$$

a za jaku adsorpciju jednog reaktanta:

$$-\frac{dp}{dt} = kp^0 = k. \quad (50)$$

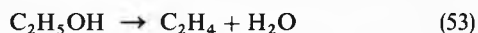
U posljednjem primjeru brzina ne ovisi o tlaku plina i reakcija je nultog reda. Razlaganje HI, npr., na zlatu je nultog reda, a na platini 1. reda. Za raspad arsenovodika na površini metalnog arsena vrijedi jednadžba (49). Red te reakcije jest 0,6.

Ako se pored reaktanata na površini katalizatora adsorbira i reakcijski produkt, što je često, tada će izraz za dio adsorbirane površine prema Langmuirovu kinetičkom postupku biti:

$$S_A = \frac{f_A p_A}{1 + f_A p_A + f_B p_B} \quad (51)$$

$$S_B = \frac{f_B p_B}{1 + f_A p_A + f_B p_B} \quad (52)$$

gdje su S_A i S_B dijelovi površine pokrivena reaktantom A , odnosno produktom B , p_A i p_B parcijalni pritisci, a f_A i f_B adsorpcijski koeficijenti reaktanta, odnosno produkta. I te se reakcije mogu razlikovati s obzirom na intenzitet adsorpcije, ali za sve vrijedi jednadžba (52). Dehidracija etanola na Cu-katalizatoru:



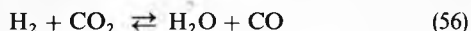
primjer je reakcije u kojoj su reaktant i produkt znatno adsorbirani na površini katalizatora. Brzina reakcije će biti:

$$\frac{dp}{dt} = k \frac{p_{C_2H_5OH}}{f_{C_2H_5OH} + f'_{H_2O}}, \quad (54)$$

gdje je p parcijalni pritisak, f adsorpcijski koeficijent etanola, a f' adsorpcijski koeficijent vode. Reakcija je inhibirana vodom koja se znatno adsorbira na katalizatoru. Takva se inhibicija opaža u svim reakcijama u kojima se produkt znatno adsorbira na površini katalizatora. Kada dva slabo adsorbirana reaktanta reagiraju na površini katalizatora, brzina reakcije će biti:

$$-\frac{dp}{dt} = kS_A S_B = k_2 p_A p_B. \quad (55)$$

To je reakcija 2. reda. Ako se jedan reaktant adsorbira slabo, a drugi umjereno, porastom pritiska drugog reaktanta brzina reakcije u početku raste, doseže svoj maksimum, a zatim opada. Primjer za to je reakcija:



na Pt žici na 1000°C. Pri većim pritiscima ugljik-dioksida reakcija se inhibira.

TEORIJE BRZINE KEMIJSKIH REAKCIJA

Utjecaj temperature na brzinu kemijskih reakcija. Povišenje temperature povećava brzinu gotovo svih reakcija. U homogenim reakcijama brzina se povećava za oko 2-3 puta ako se temperatura povisi za 10°C. Ovisnost specifične brzine o temperaturi definirana je Arrhenusovom jednadžbom:

$$\ln k = \frac{E_A}{RT} + \ln A, \text{ odnosno } k = A e^{-E_A/(RT)}, \quad (57)$$

gdje je k specifična brzina reakcije, E_A energija aktivacije, R opća plinska konstanta, T apsolutna temperatura, a A faktor učestalosti.

Arrheniusova se jednadžba najviše primjenjuje u određivanju energije aktivacije na temelju dijagrama s linearnim odnosom između logaritma specifične brzine i recipročne vrijednosti temperature. Arrhenius je postavio svoju jednadžbu na temelju predodžbe da u svakom sustavu postoji ravnoteža između normalnih i tzv. aktiviranih molekula, te da u kemijskoj reakciji sudjeluju samo one molekule koje su aktivirane. Te molekule imaju veću energiju od prosječne energije sustava, a razlika u energiji predstavlja energiju aktivacije. Povišenjem temperature znatno se povećava dio aktiviranih molekula, pa se zbog toga povećava i brzina reakcije. Ta pretpostavka o aktiviranim molekulama i energiji aktivacije bila je veoma važna za suvremene teorije o brzini kemijskih reakcija.

Teorija sudara. Homogene plinske reakcije mogle su se teorijski objasniti lakše od ostalih, zahvaljujući razvoju kinetičke i statističke teorije plinova. Da bi molekule mogle reagirati, potrebno je da se približe toliko jedna drugoj da se može smatrati kao da su se sudarile. Pri tzv. uspješnim sudarima stvaraju se nove kemijske veze. Izraz za broj sudara u sekundi između istovrsnih molekula u 1 cm³ plina jest:

$$Z = \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi n^2 d^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (58)$$

a između različitih molekula:

$$Z_1 = \pi n_1 n_2 d_1^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}}, \quad (59)$$

gdje je n broj molekula u 1 cm³ plina, n_1 i n_2 broj molekula različitih vrsta plina u 1 cm³, d promjer molekule, k Boltzmannova konstanta, T apsolutna temperatura, m masa molekule, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, tzv. reducirana masa, a d_1 promjer sudara, tj. $(d + d')/2$, gdje su d i d' promjeri molekula jedne, odnosno druge vrste plina. Iz jednadžbe (58) može se izračunati broj sudara u sekundi. Tako, npr., za jodovodik, HI, treba uvrstiti slijedeće vrijednosti: $n = 1,05 \cdot 10^{19}$ (pri 700°C i $p = 0,1$ MPa, odnosno 1 atm), $d = 4 \cdot 10^{-8}$ cm, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ JK⁻¹, $m = 2,12 \cdot 10^{-22}$ g, pa izlazi $Z = 1,33 \cdot 10^{28}$. Svaki sudar ne uzrokuje kemijsku promjenu, jer bi inače svaka reakcija bila završena u djelićima sekunde. Stoga se pretpostavilo da samo oni sudari kojih je zbroj energije molekula veći od neke kritične vrijednosti E dovode do reakcije. Vjerojatnost da molekule imaju energiju veću od E jest:

$$\frac{n}{n_0} = e^{-E/(RT)}, \quad (60)$$

gdje je n broj molekula koje imaju energiju $> E$, n_0 ukupan broj molekula, R opća plinska konstanta, a T apsolutna temperatura.

Broj molekula koje reagiraju u 1 sekundi $\left(\frac{dn}{dt}\right)$ jednak je umnošku broja sudara u 1 sekundi i vjerojatnosti da sudari imaju energiju jednaku ili veću od E :

$$\frac{dn}{dt} = Z_1 e^{-E/(RT)}. \quad (61)$$

Brzina se najčešće izražava u molovima u dm³ koji reagiraju u sekundi:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_r [C_1][C_2], \quad (62)$$

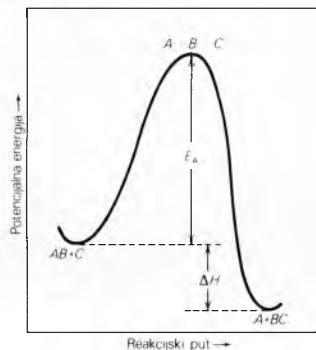
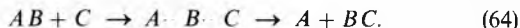
gdje su $[C_1]$ i $[C_2]$ molarne koncentracije reaktanata, a k_r specifična brzina reakcije. Upotrebom te jednadžbe i transformacijom broja molekula n u molaru koncentraciju dobiva se iz (59) izraz za specifičnu brzinu bimolekularne reakcije:

$$k_r = \frac{\pi N d_1^2}{1000} \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}} e^{-E/(RT)}, \quad (63)$$

gdje je N Avogadrov broj. Prema tome k_r može se izračunati ako se odredi d_1 (iz viskoznosti plina) i E (iz Arrheniusove jednadžbe). Za razlaganje HI na 700°C, gdje je $E = 1,83 \cdot 10^5$ J, izračunata specifična brzina jest $2,1 \cdot 10^{-3}$ mol⁻¹ dm³ s⁻¹, a

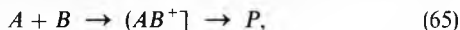
eksperimentalno je dobiveno $1,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Takvo dobro slaganje ustanovljeno je samo za malo reakcija. Neslaganja između teorije i eksperimenta korigirala su se pomoću tzv. steričkog faktora. Međutim, taj faktor nije mogao biti određen nezavisno od brzine reakcije.

Teorija prijelaznog stanja. Prema toj teoriji molekule koje sudjeluju u elementarnoj reakciji moraju prijeći u stanje s višom potencijalnom energijom prije nego što će dati reakcijski produkt. To stanje više potencijalne energije, $A \cdots B \cdots C$, naziva se prijelazno stanje ili aktivirani kompleks (sl. 2):



Sl. 2. Promjena potencijalne energije u kemijskim reakcijama. E_A energija aktivacije, ΔH promjena entalpije

H. Eyring je 1935. godine kvantitativno formulirao brzinu reakcije pomoću aktiviranog kompleksa, a razvoju teorije pridonijeli su M. G. Evans i M. Polanyi. Prema Eyringu brzina bilo koje reakcije određena je brojem aktiviranih kompleksa koji prijeđu u jednoj sekundi preko barijere potencijalne energije. Ta brzina jednaka je umnošku koncentracije aktiviranog kompleksa i prosječne brzine prijelaza kompleksa preko energetske barijere. Pod pretpostavkom da se aktivirani kompleks nalazi u ravnoteži s reaktantima, njegova se koncentracija može izraziti pomoću konstante ravnoteže. Za reakciju:



konstanta je ravnoteže:

$$K^+ = \frac{[AB^+]}{[A][B]} \quad (66)$$

Veličine koje se odnose na aktivirani kompleks označene su znakom $^+$. Brzina prijelaza preko energetske barijere jednaka je frekvenciji raspadanja kompleksa na reakcijske produkte. Kompleks se raspada kad se jedna od njegovih oscilacija pretvara u translaciju. Energija osciliranja ϵ može se izraziti kao produkt Planckove konstante i frekvencije:

$$\epsilon = h\nu. \quad (67)$$

Za potpuno ekscitirano osciliranje na temperaturi T energija osciliranja jednaka je također produktu Boltzmannove konstante i apsolutne temperature:

$$\epsilon = kT. \quad (68)$$

Iz toga slijedi da je frekvencija raspada aktiviranog kompleksa na produkte:

$$\nu = \frac{kT}{h}. \quad (69)$$

Prema tome brzina reakcije bit će:

$$-\frac{dA}{dt} = k_r [A][B] = [AB^+] \nu = K^+ [A][B] \frac{kT}{h}, \quad (70)$$

a specifična brzina:

$$k_r = \frac{kT}{h} K^+. \quad (71)$$

Budući da vrijedi termodinamički izraz (v. *Termodinamika*):

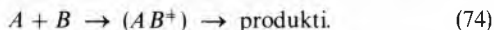
$$\Delta F^\ddagger = RT \ln K = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger, \quad (72)$$

jednadžba (71) može se pisati:

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^\ddagger / (RT)} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta H^\ddagger / (RT)}, \quad (73)$$

gdje je ΔF^\ddagger slobodna energija aktivacije, ΔH^\ddagger entalpija aktivacije, a ΔS^\ddagger entropija aktivacije. Taj izraz omogućuje izračunavanje entropije aktivacije iz specifične brzine reakcije i energije aktivacije. Vrijednost za ΔH^\ddagger približno je jednaka energiji aktivacije.

Teorija sudara može se shvatiti kao poseban dio općenitije teorije prijelaznog stanja. To se može zaključiti na temelju razmatranja bimolekulske reakcije između dva atoma:



Na osnovi statističke termodinamike i kvantne mehanike izraz za specifičnu brzinu jest:

$$k_r = \frac{kT f_{AB}^\ddagger}{h f_A f_B} e^{-E/(RT)}, \quad (75)$$

gdje su f_A, f_B i f^\ddagger particijske funkcije reaktanata i aktiviranog kompleksa. U toj reakciji aktivirani kompleks ima 5 stupnjeva slobode (tri translacijska i dva rotacijska), a atomi A i B imaju samo translacijske stupnjeve slobode. Nakon što se u jednadžbu (75) uvrste izrazi za particijske funkcije, dobije se izraz za specifičnu brzinu:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{[2\pi(m_A + m_B)kT]^{\frac{3}{2}} h^{-3} \frac{8\pi^2 I kT}{h^2}}{(2\pi m_A kT)^{\frac{3}{2}} (2\pi m_B kT)^{\frac{3}{2}} h^{-6}} e^{-E/(RT)}, \quad (76)$$

gdje je $m^+ = m_A + m_B$ = masa aktiviranog kompleksa, a I moment inercije. Moment inercije definiran je izrazom:

$$I = \mu(r_A + r_B)^2, \quad (77)$$

gdje je μ reducirana masa, a r_A i r_B polumjeri atoma A i B . Kada se vrijednost I unese u jednadžbu (76), dobiva se:

$$k_r = 2(r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu}} e^{-E/(RT)}. \quad (78)$$

Ta jednadžba ima isti oblik kao jednadžba (63), pa obje teorije daju isti izraz za brzinu reakcije.

KINETIČKA ANALIZA

Mjerenje brzine reakcije. Za vrijeme mjerenja temperatura reakcijske smjese treba da bude konstantna ($\pm 0,02^\circ\text{C}$). Za održavanje stalne temperature upotrebljuju se termostati s različitim tekućinama kao sredstvima za prijenos topline. U temperaturnom području od $0 \cdots 45^\circ\text{C}$ upotrebljava se voda, od $45 \cdots 145^\circ\text{C}$ mineralna ulja, a za još više temperature služe metalni blokovi s rupama u koje se ulažu posude s reakcijskom smjesom. Za mjerenje vremena služe zaporne ure.

Uzorci se iz reakcijske smjese uzimaju u određenim vremenskim razmacima. Neposredno nakon uzimanja nekog uzorka mora se u njemu zaustaviti reakcija. To se postiže naglim sniženjem temperature (otprilike $40 \cdots 50^\circ\text{C}$) ili dodatkom nekog reagensa, koji u uzorku eliminira jedan od reaktanata. Tako, npr., u reakciji u kojoj sudjeluju hidroksil-ioni, dodatak kiseline zaustavlja reakciju. Nakon toga se uzorak analizira s namjerom da se odredi koncentracija nekog od sastojaka reakcijske smjese. Na temelju podataka o koncentraciji u različito vrijeme nakon početka reakcije, konstruira se dijagram ovisnosti promjene koncentracije o vremenu (sl. 1) i izračunava brzina reakcije, specifična brzina, red reakcije, energija aktivacije itd.

Uzorak se može analizirati kemijskim putem (v. *Kemijska analiza*) ili, što je mnogo češće, pomoću instrumentalnih metoda (v. *Instrumentalne metode analitičke kemije*, TE 6, str. 494). U

instrumentalnim metodama mjeri se neko fizičko svojstvo, koje se nalazi u kvantitativnom odnosu s koncentracijom jednog od reaktanata ili reakcijskih produkata. Velika je prednost instrumentalne analize nad kemijskom u tome što vrlo često nije potrebno vaditi uzorke iz reakcijske smjese. Posuda s reakcijskom smjesom nalazi se tada u instrumentu i u njoj se direktno mjeri promjena koncentracije, a da to mjerenje ne smeta daljem odvijanju reakcije. Promjena koncentracije s vremenom automatski se registrira pomoću pisala.

Od instrumentalnih tehnika najviše se primjenjuju spektrofotometrija i potenciometrija. Pomoću tih metoda registriraju se promjene apsorpcije svjetla koje prolazi kroz reakcijsku smjesu, odnosno promjene potencijala elektrode ili dodaci reagensa potrebni da se potencijal održava stalnim. U plinskim reakcijama može se mjerenjem promjena tlaka plina uz primjenu plinskih zakonitosti pratiti kinetički tok reakcije. Ostale instrumentalne tehnike, koje se često upotrebljavaju, jesu: polarimetrija, konduktometrija, refraktometrija i spektrometrija nuklearne magnetske rezonancije.

Određivanje reda reakcije. U metodi integracije za određivanje reda reakcije primjenjuju se integrirani izrazi za brzinu reakcije. Mjeri se koncentracija nekog reaktanta ili reakcijskog produkta u toku reakcije, pa se dobiveni analitički rezultati uvrste u odgovarajuće izraze za specifičnu brzinu. Reakcija je onog reda čiji izraz daje stalne vrijednosti specifične brzine za cijeli tok reakcije.

Prema diferencijalnoj metodi mogu se za dvije različite koncentracije reaktanata (C_1 i C_2) u reakciji n -tog reda napisati slijedeće jednadžbe za brzinu te reakcije:

$$-\frac{dC_1}{dt} = kC_1^n, \quad (79)$$

$$-\frac{dC_2}{dt} = kC_2^n. \quad (80)$$

Nakon logaritmiranja ovih jednadžbi dobiva se izraz za red reakcije:

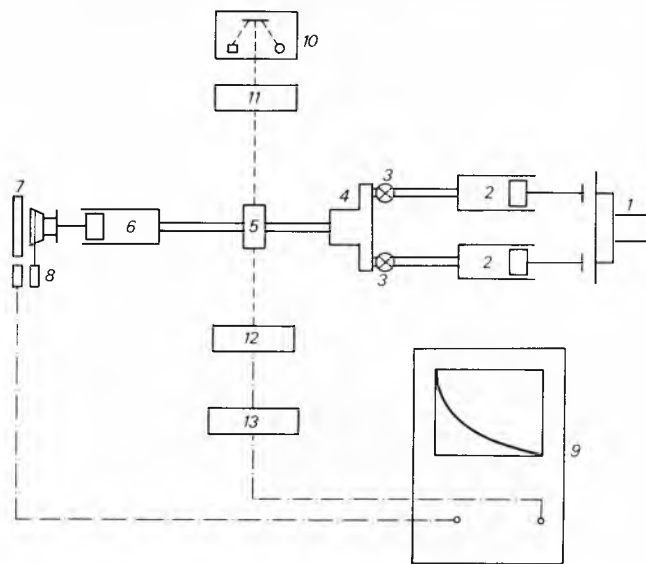
$$n = \frac{\log(-dC_1/dt) - \log(-dC_2/dt)}{\log C_1 - \log C_2}. \quad (81)$$

Veličina dC/dt može se najlakše odrediti iz dijagrama ovisnosti koncentracije o vremenu (sl. 1). Na dobivenoj krivulji u dijagramu povuku se tangente u dvije ili više točaka i brzina reakcije odredi iz nagiba tih tangenti. Ako reakcije nisu brze, može se umjesto dC/dt uzeti približna vrijednost $\Delta C/\Delta t$. Tada obično i razlika koncentracija ΔC nije velika, pa se za koncentraciju C_1 i C_2 uzimaju srednje vrijednosti unutar intervala ΔC .

Praćenje kinetike vrlo brzih reakcija. Reakcije kojima vrijeme potrebno za 50% reakcije ($t_{1/2}$) iznosi od 5 milisekunda do nekoliko minuta kinetički se istražuju pomoću spektrofotometra s tzv. *zaustavljenim tokom* (engl. *stopped-flow*). Instrument omogućuje brzo miješanje dviju otopina i mjerenje promjene apsorpcije svjetla u dobivenoj reakcijskoj smjesi. Uključenjem mehaničkog aktivatora jednaki volumeni reakcijskih otopina reaktanata istisnu se iz štrcaljki u komoricu za miješanje, a zatim protječu kroz mjernu kivetu u štrcaljku za zaustavljanje protjecanja. Klip te štrcaljke udarom u zaprečnu pločicu naglo zaustavi protjecanje reakcijske smjese. Naglo zaustavljanje protjecanja sprečava turbulenciju tekućine u kiveti, što omogućuje nesmetano fotometrijsko praćenje reakcije. U času kada se zaustavi protjecanje, uključuje se električni signal koji na vodoravnoj osi osciloscopa označuje protjecanje vremena (sl. 3).

Svjetlo određene duljine vala, koje prolazi kroz mjernu kivetu, djelomično se apsorbira od reaktanata ili reakcijskog produkta. Stoga je intenzitet svjetla, koji pada na fotomultiplikator, u kvantitativnom odnosu s njihovom koncentracijom. Signal iz fotomultiplikatora proporcionalan intenzitetu svjetla transformira se u signal proporcionalan ekstinkciji (apsorbenciji) otopine i vodi se na okomitu os osciloscopa. Krivulja koja rezultira na osciloskopu pokazuje promjenu ekstinkcije s vremenom, tj. cijeli kinetički tok reakcije.

Tzv. mrtvo vrijeme, tj. vrijeme od početka miješanja otopina (tekućina) do početka registriranja na osciloskopu, iznosi oko 2 milisekunde. Za pojedino registriranje toka reakcije dovoljno je 0,15 cm³ otopine. Tako mali volumen veoma je pogodan ondje gdje se raspoložuje malom količinom reakcijskog materijala.



Sl. 3. Shema spektrofotometra sa zaustavljenim tokom. 1 mehanički aktivator, 2 štrcaljka za reaktante, 3 ventili, 4 komorica za miješanje, 5 mjerna kiveta, 6 štrcaljka za zaustavljanje protjecanja, 7 zaporna pločica, 8 kontakt za aktiviranje vodoravnog signala na osciloskopu, 9 osciloskop, 10 izvor svjetla, 11 monokromator, 12 fotomultiplikator, 13 pretvarač za električni signal razmjernan ekstinkciji

Za reakcije sa $t_{1/2}$ do nekoliko desetaka mikrosekunda upotrebljava se metoda relaksacije. Naglim povišenjem temperature poremeti se kemijska ravnoteža i spektrofotometrijski registrira tok reakcije za ponovno uspostavljanje ravnoteže.

LIT.: K. J. Laidler, Chemical kinetics. McGraw-Hill, New York 1950. — A. A. Frost, R. G. Pearson, Kinetics and mechanism. John Wiley and Sons, New York 1953. — W. J. Moore, Physical chemistry. Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1955. — D. F. Eggers, Jr., N. W. Gregory, G. D. Halsey, Jr., B. S. Rabinovitch, Physical chemistry. John Wiley and Sons, New York 1964. — E. S. Lewis (Ed.), Investigation of rates and mechanisms of reactions. John Wiley and Sons, London 1974.

I. Murati

KEMIJSKI ELEMENTI, supstancije jednostavnog sastava koje se nikakvim kemijskim postupkom ne mogu rastaviti na jednostavnije tvari. Suvremeni pojam elementa podrazumijeva supstanciju koja se sastoji samo od jedne vrste atoma, točnije, od atoma istog rednog broja Z . Redni broj pojedinog elementa jednak je broju protona u njegovoj jezgri i određuje njegovo mjesto u Mendeljejevovom periodskom sustavu elemenata. Redni broj elementa može se eksperimentalno odrediti i jednak je naboju atomske jezgre izraženom u jedinicama naboja e . Budući da je naboj protona jednak e , električni naboj jezgre rednog broja Z iznosi Ze . Do sad je utvrđeno i priznato postojanje 103 elementa. Objavljena otkrića elemenata s rednim brojevima 104, 105 i 106 razmatra Internacionalna unija za čistu i primijenjenu kemiju, koja treba utvrditi i njihove nazive. U prirodi je pronađeno u elementarnom stanju ili u spojevima 90 elemenata. To su redom svi elementi do urana (osim tehnecija i prometija), pa je uran posljednji element u periodskom sustavu koji se nalazi u prirodi. Ostalih 13 elemenata čovjek je sam sintetizirao. Nedavno je, međutim, priopćeno da je i element plutonij, koji se do sada mogao dobiti samo umjetnim putem, pronađen u ekstremno malim količinama u nekim mineralima urana.