

# **XV Хемиска кинетика**

## **(4 часа)**

## **Брзина на хемиски $\bar{t}$ е реакции**

*Дело $\bar{t}$  од хемија $\bar{t}$ а што ги  $\bar{t}$ роучува брзини $\bar{t}$ е на  $\bar{t}$ рошекување на хемиски $\bar{t}$ е реакции се нарекува хемиска кинетика.*

- Брзината на хемиските реакции зависи од различни фактори, меѓу кои најважни се:
  - *концен $\bar{r}$ трација $\bar{t}$ а на реак $\bar{t}$ ан $\bar{t}$ и $\bar{t}$ е;*
  - *шемијера $\bar{t}$ ура $\bar{t}$ а;*
  - *присуство на катализатори;*
  - *шовршина $\bar{t}$ а на реак $\bar{t}$ ан $\bar{t}$ и $\bar{t}$ е или на катализаторот (кога реак $\bar{t}$ ан $\bar{t}$ и $\bar{t}$ е и катализаторот се цврсти субстанци).*
- Поимот *брзина* на одредена активност, подразбира квантифицирање на таа активност во одредено време.

*Пример: брзина на  $\bar{t}$ о $\bar{t}$ вење јалачинки би вклучувала број на јалачинки што можат да се направат за еден час.*

- Брзината на хемиските реакции може да се квантифицира или да се измери.

*Пример: Хемиска реакција            A  $\rightarrow$  B*

- Реакцијата не се одвива моментално; потребно некое време за присутното количество на реактантот А да се претвори во продуктот В.

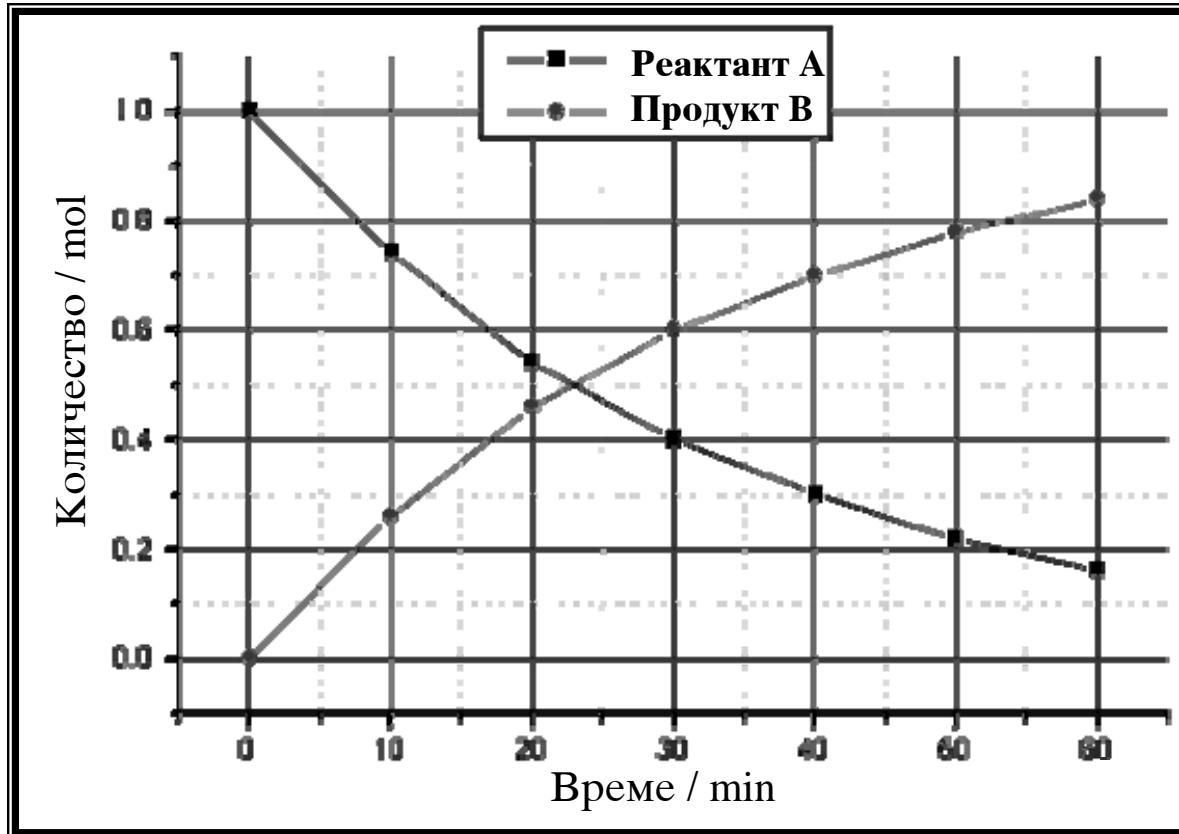
На почетокот од нашиот експеримент (обично се вели во времето  $t_0$ ) нашиот реакционен систем се состои само од реактантот А. Како времето тече, така А се претвора во В. Со текот на времето, бројот на молекули на А опаѓа, а бројот на молекули на В расте.

*Под реакциона брзина се подразбира колку брзо оваа бројот на молекули од А, или колку брзо расе бројот на молекули од В (важна е промената на бројот на молекули, а не промената на масата на учесниците во реакцијата).*

Бројот на единки се изразува со физичката величина количство супстанца. Според ова, брзината на хемиската реакција може да се прикаже како промена на количеството на некој од учесниците во реакцијата во текот на одреден временски интервал. Вака измерена брзината на хемиската реакција се нарекува просечна брзина на хемиската реакција:

$$\text{просечна реакциона брзина} = \frac{\text{промена на молови на В}}{\text{промена на времето}}$$

$$\frac{\Delta n(B)}{\Delta t} = -\frac{\Delta n(A)}{\Delta t}$$



*Експериментална зависност на промената на количеството на учесници во реакцијата во текот на времето*

- Количеството на А опаѓа;
- Количеството на В расте;
- Ако на почетокот на реакцијата започната со 1 mol A, тогаш вкупното количество на A и B во секој момент е 1 мол што е диктирано од стехиометријата на реакцијата и од почетното количество на A;
- *Брзинашта на трошење на A (или брзинашта на формирање на B), односно брзинашта на хемискашта реакција, не е линеарна во текот на времето;*
- Се чини ракцијата се успорува со текот на времето.

**Реакционаша брзина не е константна величина, туку што се менува во текот на времето!**

<i>Временски интервал (min)</i>	<i>Просечна брзина (mol/min)</i>
0-10	0.026
10-20	0.02
20-30	0.014
30-40	0.01
40-50	0.008
50-60	0.006

Просечна брзина на формирање на продуктот В пресметана со мерење на количеството на В на почетокот и на крајот од временски интервали од 10 min.

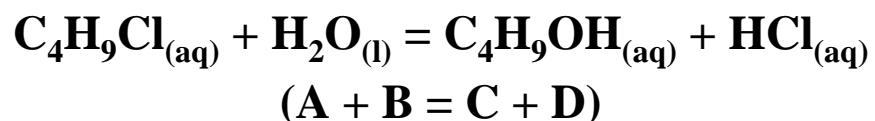
➤ Во првите 10 min, 0,026 mol од В се формирале и 0,026 mol од А се потрошиле во реакционит систем.

*За реакција со стехиометриски однос на реактаншош и производош  $n(A) : n(B) = 1 : 1$ , брзината на создавање на производош е иденитична со брзината на трошење на реактаншош.*

## *Брзина на хемиски $\bar{t}$ е реакции изразена преку променената на концен $\bar{t}$ рацијата на учесници $\bar{t}$ е во реакцијата*

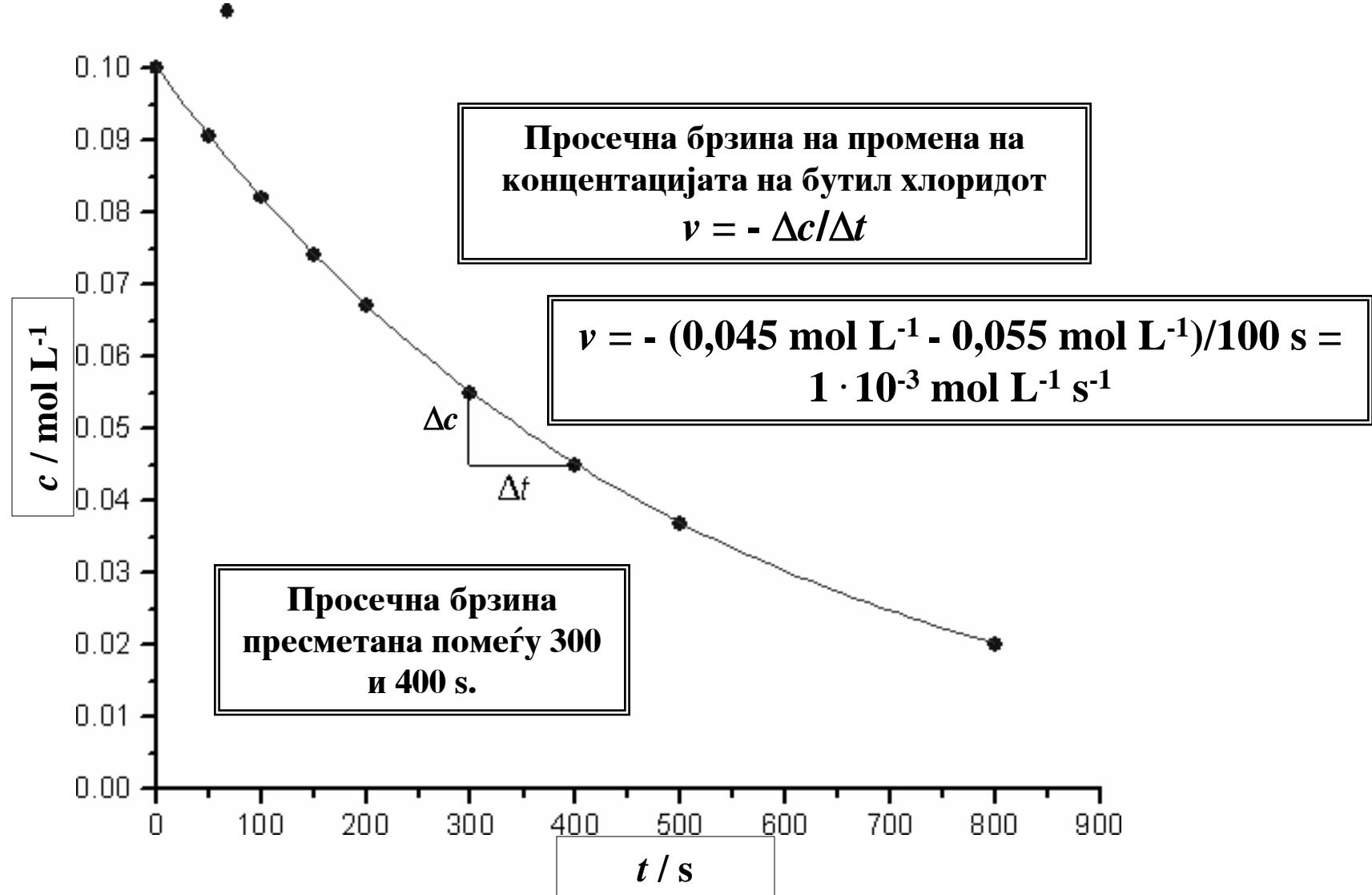
- Волуменот на реакциониот систем често е константен.
- Наместо да се мери промената на **количеството** на некој од учесниците во реакцијата, поздно е да се мери промената на неговата **концен $\bar{t}$ рација**.

*Пример:*



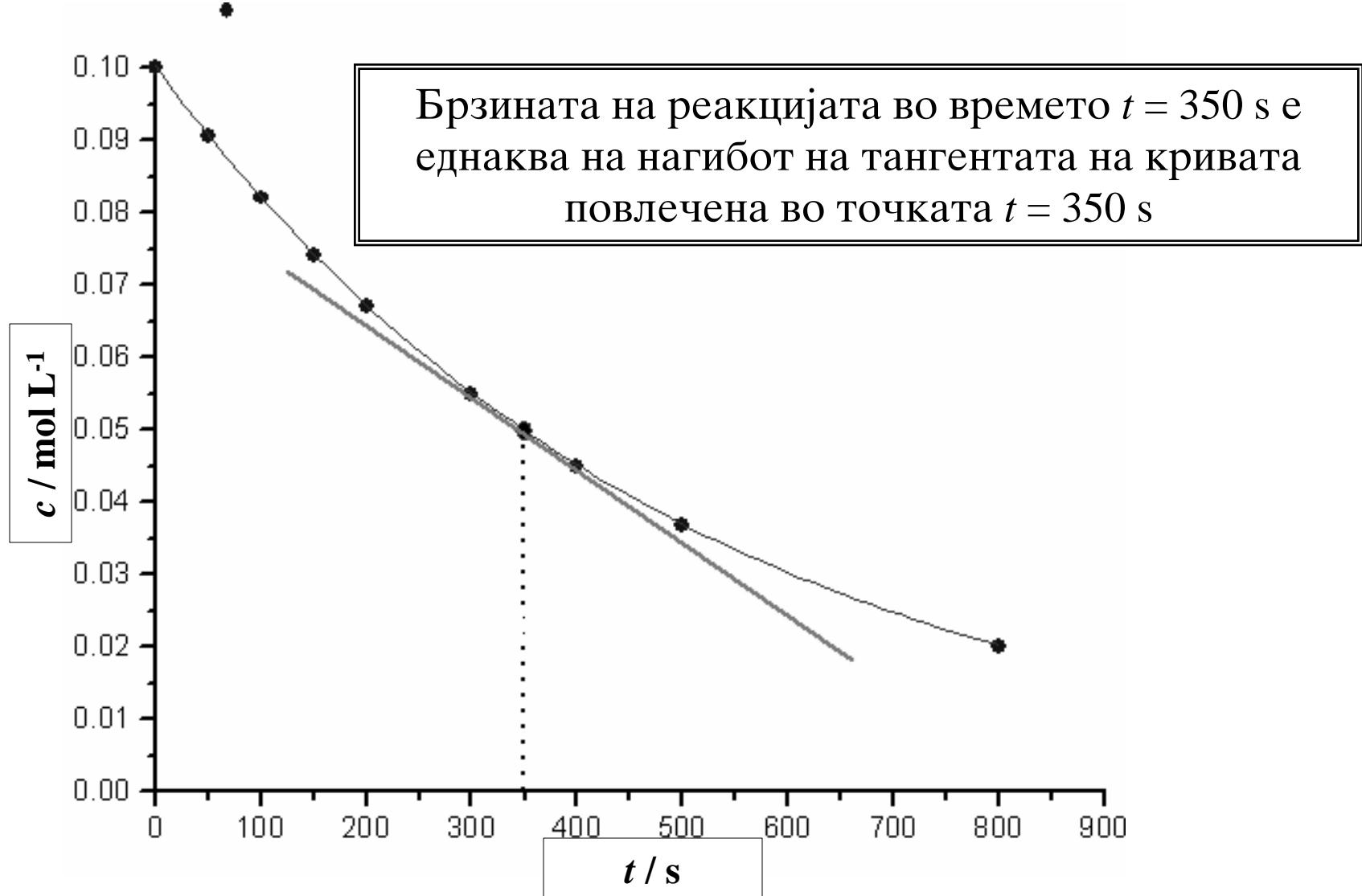
- На почетокот од експериментот, или во  $t_0$ , концентрацијата на  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  (бутил хлорид) во водниот раствор е  $0,1 \text{ mol/L}$ . Промената на концентрацијата на  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  во текот на времето е прикажана во табелата:

Време / s	$c(\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl})/\text{mol L}^{-1}$
0	0,100
50	0,0905
100	0,0820
150	0,0741
200	0,0671
300	0,0549
400	0,0448
500	0,0368
800	0,0200
10.000	(нemerлива вредност)

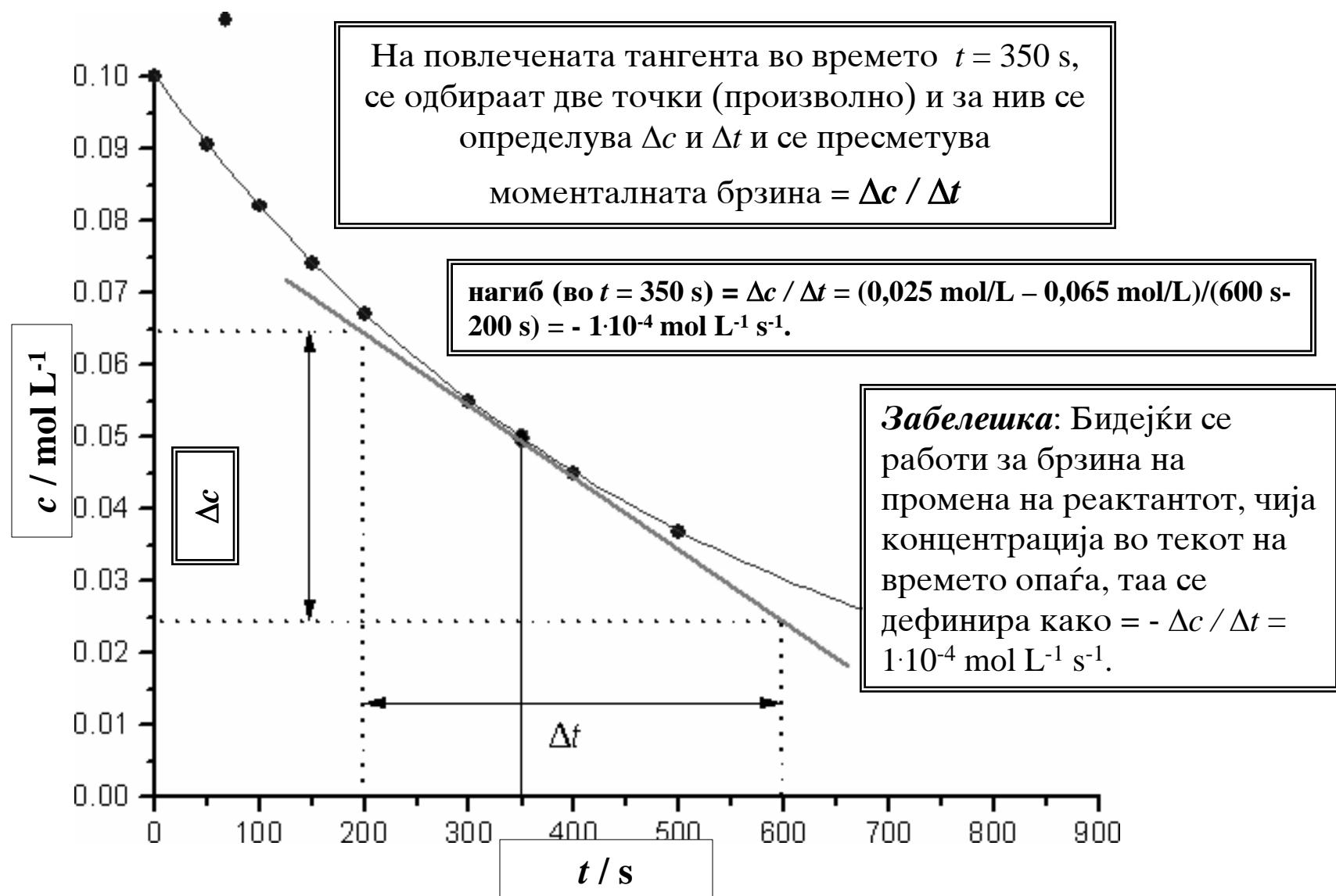


Графички приказ на промената на концетрацијата на бутил хлоридот во текот на времето.

- Просечната реакциона брзина се пресметува како разлика од концетрацијата на крајот и почетокот од одреден интервал, поделена со временскиот интервал.
- Горниот график покажува дека концентрацијата на реактантот не се менува линеарно во текот на времето. Таа опаѓа нелинеарно во текот на времето.
- Графикот покажува дека со текот на времето, разликата во концентрацијата на крајот и на почетокот од еден временски интервал од 100 s е се помала, што значи *брзината на реакцијата се менува, односно, штоа оваа со шекот на времето*.
- Ако временскиот интервал е бескрајно мал, тогаш определената брзина се нарекува *брзина на измена на концентрацијата на учесникот на реакцијата во одреден момент од шекот на реакцијата*.
- Брзината во одреден момент (*моментална брзина на хемискаја реакција*) е еднаква на нагибот на тангентата на кривата што ја прикажува зависноста на промената на концентрацијата на учесникот во реакцијата во текот на времето.
- Во различно време од експериментот, кривата се карактеризира со тенгента со различен нагиб, односно реакцијата има различна брзина.



Графички приказ на промената на концетрацијата на бутил хлоридот во текот на времето.



Графично определување на моменталната брзината на промена на концентрацијата на бутил хлоридот во времето  $t = 350$  s

## ***Реакциона брзина и стехиометрија***

- Досегашното разгледување на кинетиката се однесуваше на хемиска реакција од типот  $A = B$ , или реакција со стехиометрија 1 : 1.
- Што ако е стехиометријата на реакцијата посложена?



Реакционата брзина може да биде мерена преку намалувањето на концентрацијата на HI или преку порастот на концентрацијата на некој од продуктите.

Но, со исчезнувањето на секои два мола HI се формира по еден мол од  $H_2$  или  $I_2$ .

Во овој случај брзината на хемиската реакција може да биде дефинирана како:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta c(HI)}{\Delta t} = \frac{\Delta c(H_2)}{\Delta t} = \frac{\Delta c(I_2)}{\Delta t}$$

**Дефиниција:** Висинскашта брзина на хемискашта реакција се дефинира како промена на концентрацијата на некој од учеснициште во реакцијата во текот на времето поделена со стехиометрискиот коефициент на тој учесник во реакцијата. При тоа, вредностите за стехиометрискиште коефициенти за производиште се земаат како позитивни броеви, а коефициентите за реактаниште се земаат како негативни броеви.



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

## **Зависност на реакционата брзина од концентрацијата на учеснициште во хемиската реакција. Ред на реакцијата**

- Со текот на времето брзината на реакцијата опаѓа
- Со текот на времето концентрацијата на реактантите опаѓа
- Брзината на реакцијата зависи од концентрацијата на реактантите.



- Експериментално е утвдено дека брзината на реакцијата е пропорционална на концентрацијата на двета реактанти:

$$v = k c(\text{NH}_4^{\text{+}}) c(\text{NO}_2^{\text{-}})$$

- Константата на пропорционалноста  $k$  се вика константа на брзината на реакцијата.

- Единици за константата на брзината на реакцијата:

$$[k] = \frac{[v]}{[c(NH_4^+)][c(NO_2^-)]} = \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{\text{mol L}^{-1} \text{ mol L}^{-1}} = \text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

- **Забелешка:** Единици за брзината на реакцијата се **mol L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>**.

Општ израз за брзината на реакцијата:  $a\mathbf{A} + b\mathbf{B} \rightarrow c\mathbf{C} + d\mathbf{D}$

$$v = k c^m (A) c^n (B)$$

***m* - ред на реакцијата во однос на реагентот А**

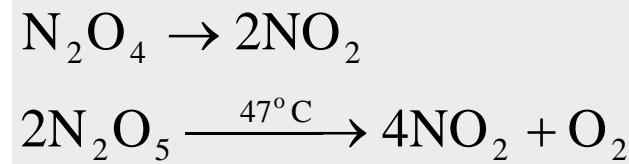
***n* - ред на реакцијата во однос на реагентот В**

***m + n* - вкупен ред на реакцијата**

- Во горниот пример (реакцијата на  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_2^-$ ) реакцијата е од:
  - *што е погодно да се користи за определување редот на реаццијата?*
  - *што е погодно да се користи за определување редот на реаццијата?*
  - *што е погодно да се користи за определување редот на реаццијата?*

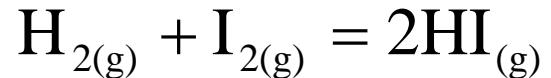
**Важно!** Редот на реаццијата не зависи од **СТЕХИОМЕТРИСКИТЕ КОЕФИЦИЕНТИ**. Редот на реаццијата се определува **ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО**. Само случајно, редот на реаццијата во однос на некој реактан ќе може да се софтиадне со стехиометрискиот коефициент на реактантот во хемискаата равенка.

Пример за реацции од прв ред:



$$v = k c(\text{N}_2\text{O}_5)$$

- *Пример за реакција од вишор ред:*



$$v = k c(\text{H}_2)c(\text{I}_2)$$

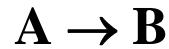
- *Посуѓајќи и реакции од нулти ред.* Тоа значи дека брзината на реакцијата не зависи од концентрацијата на реагентите, туку е определена само од константата на брзината на реакцијата. Пример за таква рекација е разложувањето на HI врз површината од платина.

$$v = k$$

## ***Влијание на шемиераѓурашта врз брзинашта на хемискашта реакција***

- Во изразот за брзината на било која хемиска реакција фигурираат концентрациите на реактантите (освен за реакција од нулти ред) и константата на брзината на хемиската реакција.

*Пример:*



$$v = k c(\text{A})$$

*Со ѝорасштот на шемиераѓурашта, најчесто расште брзинашта на хемискашта реакција.*

- Температурата **не може** да ја промени концентрацијата на реактантот.
- Според тоа, влијанието на температурата мора да е изразено преку влијанието врз константата на брзината на хемиската реакција.

# Теорија на молекулски судири

- Наједноставен приод за објаснување на влијанието на концентрацијата и температурата врз брzinата на хемиската реакција.
- **Основни ѕретеносоставки:**
  - За да се случи хемискаата реакција, неопходно е честичките на реактантите да се судраат (да дојдат до директен контакт) и помеѓу себе.
  - Колку е поголем бројот на судири во единица време толку е поголема брзината на хемискаата реакција.
- Порастот на концентрацијата доведува до пораст на бројот на честички во единица волумен, а со тоа и до пораст на бројот на судири во единица време, односно до пораст на брзината.
- Порастот на температурата ја зголемува брзината на движење на честичките (кинетичката енергија). Колку е брзината поголема толку е веројатноста за судири во единица време поголема. Покрај тоа, зголемената брзина доведува и до поинтензивни судири.

- Но дали секој судир резултира со хемиска трансформација?

*Во јаросек, само 1 од  $10^{13}$  судири е ефективен, односно доведува до хемиска трансформација. Зошто секој судир не доведува до хемиска реакција?*

### XIII. 7 Енергија на активација

Според шведскиот научник Svante Arrhenius (1888):

*Молекулиште мора да поседуваат определено минимално количество енергија за да дојде до хемиска реакција.*

- Неопходната минимална енергија е во врска со кинетичката енергија на молекулите. Кинетичката енергија што ја поседуваат молекулите, во моментот на нивниот судир може да биде искористена за:
  - о издолжување,
  - о свивање, или
  - о целосно кинење на хемиските врски.

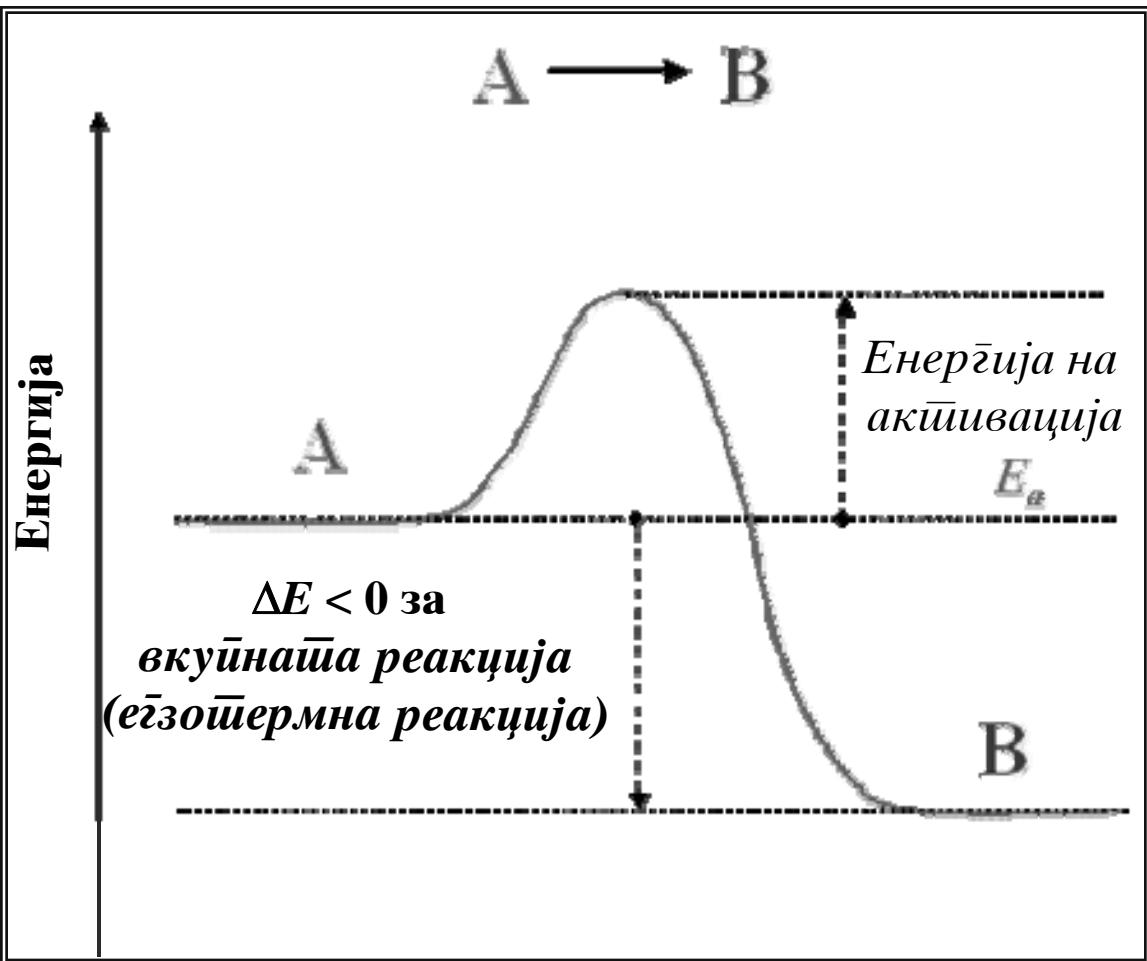
*(Да се постапиме дека за да дојде до хемиска реакција, некои хемиски врски треба да се раскинат, а други да бидат образувани)*

- Ако молекулите се движат премногу споро, тогаш судирите не се ефективни, односно доведуваат само до меѓусебно одбивање на молекулите.

***Минималното количеството енергија неопходно за да се случи хемиска реакција се нарекува ЕНЕРГИЈА НА АКТИВАЦИЈА.***

- Енергијата на активација се означува со  $E_a$ ;
- $E_a$  зависи од поодделната реакција (за секоја реакција вредноста е различна);
- Иако реакцијата енергетски може да биде фаворизирана ( $\Delta E < 0$ , **егзотермна реакција**), брzinата на реакцијата зависи од  $E_a$ .

***Колку е енергијата на активација иотолема вредност, толку е искористливата хемиска реакција.***



Шематски приказ на промената на енергијата во текот на хемиска реакција од прв ред.

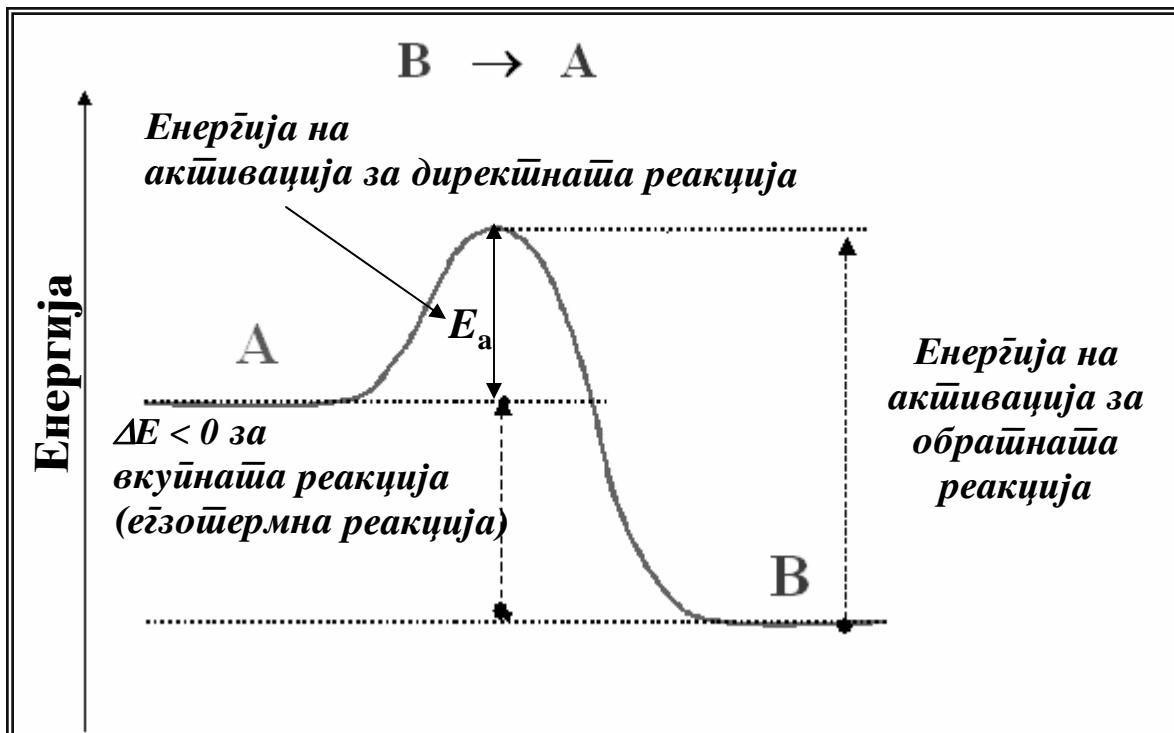
■ Реакцијата е енергетски фаворизирана (вкупната промена на  $E$  е негативна, односно системот ослободува енергија,  $\Delta E < 0$ ).

■ Меѓутоа, за да се случи реакцијата, реактантот А мора да надмине определена енергетска бариера (**Енергија на активацija**  $E_a$ ).

■ За да ја надмине енергетската бариера, молекулите на А мора да поседуваат доволно голема кинетичка енергија, која при молекулските судири ќе биде доволна да ја надополни активационата енергија.

### Важно:

- Брзината на реакцијата не зависи од вкупната промена на енергијата во системот  $\Delta E$ .
- Брзината зависи само од енергијата на активација  $E_a$ .



Шематски приказ на промената на енергијата во текот на обратната хемиска реакција  $B \rightarrow A$ .

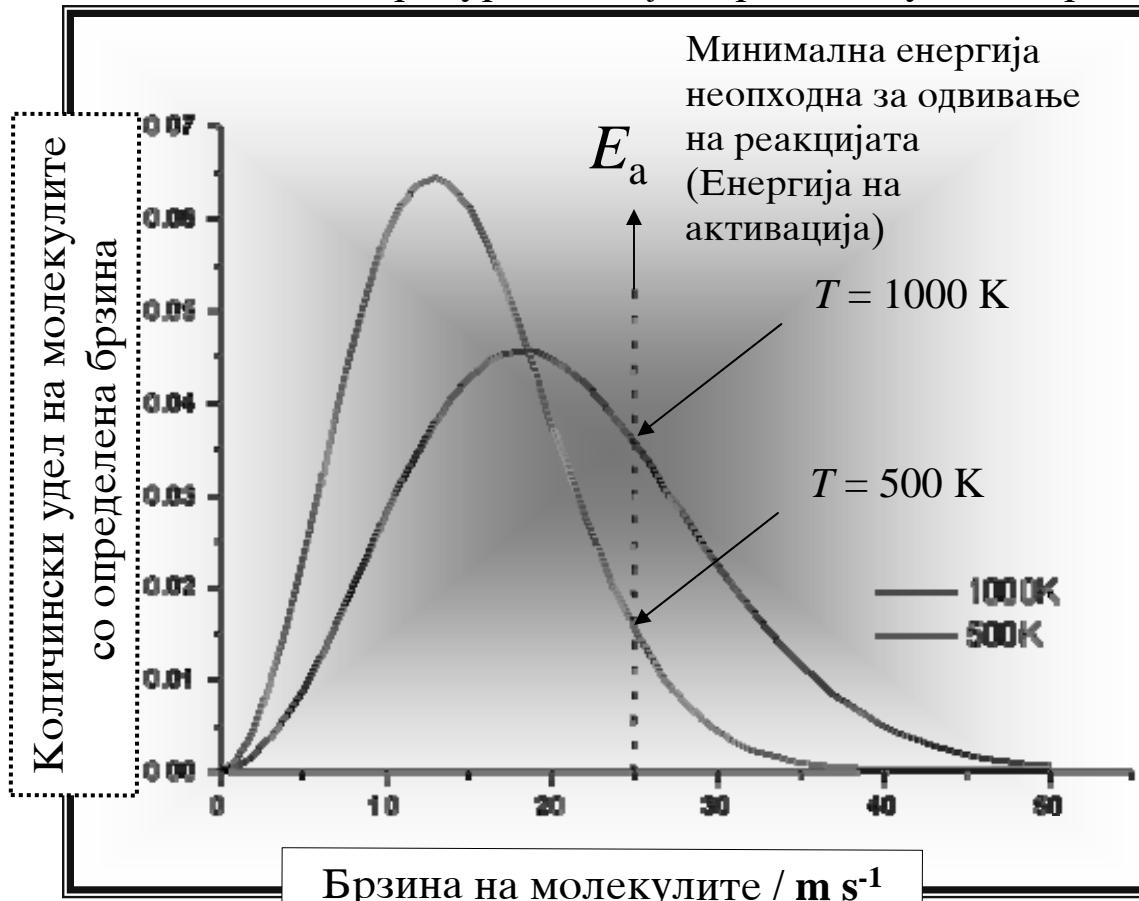
➤ За што не може да се одвива обрашнаша реакција:  $B \rightarrow A$ ?

Постојат две причини:

➤ Реакцијата не е енергетски фаворизирана, односно таа се одвива со апсорбирање на енергија, односно таа е ендотермна.

➤ За да се случи реакцијата, неопходно е да се совлада голема енергетска бариера еднаква на збирот  $\Delta E + E_a$  (види го графикот).

- Колкав е делот од молекулите што поседуваат доволно голема кинетичка енергија за да ја совладаат енергетската бариера определена со енергијата на активација?
- Како температурата влијае врз целокупниот феномен?



При  $T = 500 \text{ K}$  уделот на молекулите што поседуваат енергија еднаква на  $E_a$  изнесува околу 0.015 (или 1,5 %, што се гледа од пресекот на вертикалната линија со повисоката парабола), додека при  $T = 1000 \text{ K}$ , уделот изнесува околу 0.035 (3,5 %).

*Забелешка: Брзина е пропорционална на кинетичката енергија на молекули!*

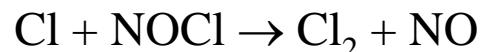
Распределба на молекулите на гасна супстанца според брзината (кинетичката енергија) при две различни температури.

**Заклучок:** Колку е *тогависока температура* толку е *тоголем бројот на молекули што ја оседуваат доволно голема кинетичка енергија за да ја совладаат енергетската бариера на реакцијата* (Енергијата на активација).

*Реакционата брзина е пропорционална на бројот на молекули што ја оседуваат доволно голема кинетичка енергија за да ја совладаат енергетската бариера на реакцијата* (енергијата на активација). Меѓутоа, само мал дел од вкупниот број на молекулски судири со доволно голема енергија е ефективен (доведува до хемиска реакција).

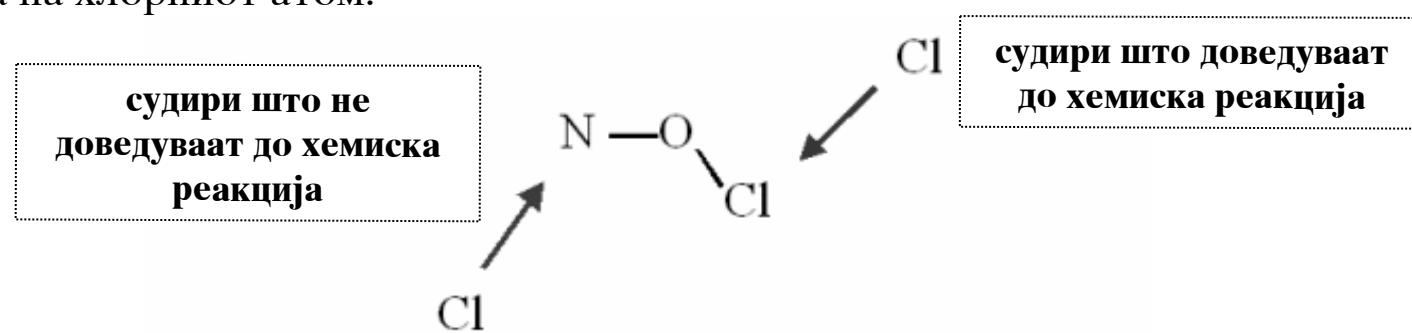
**Причина:** При молекулските судири, покрај што е неопходна доволно голема енергија (еднаква или поголема од  $E_a$ ) неопходно е судирот да се случи при **определена ориентација на молекулиште** за да доведе до хемиска реакција.

Пример:

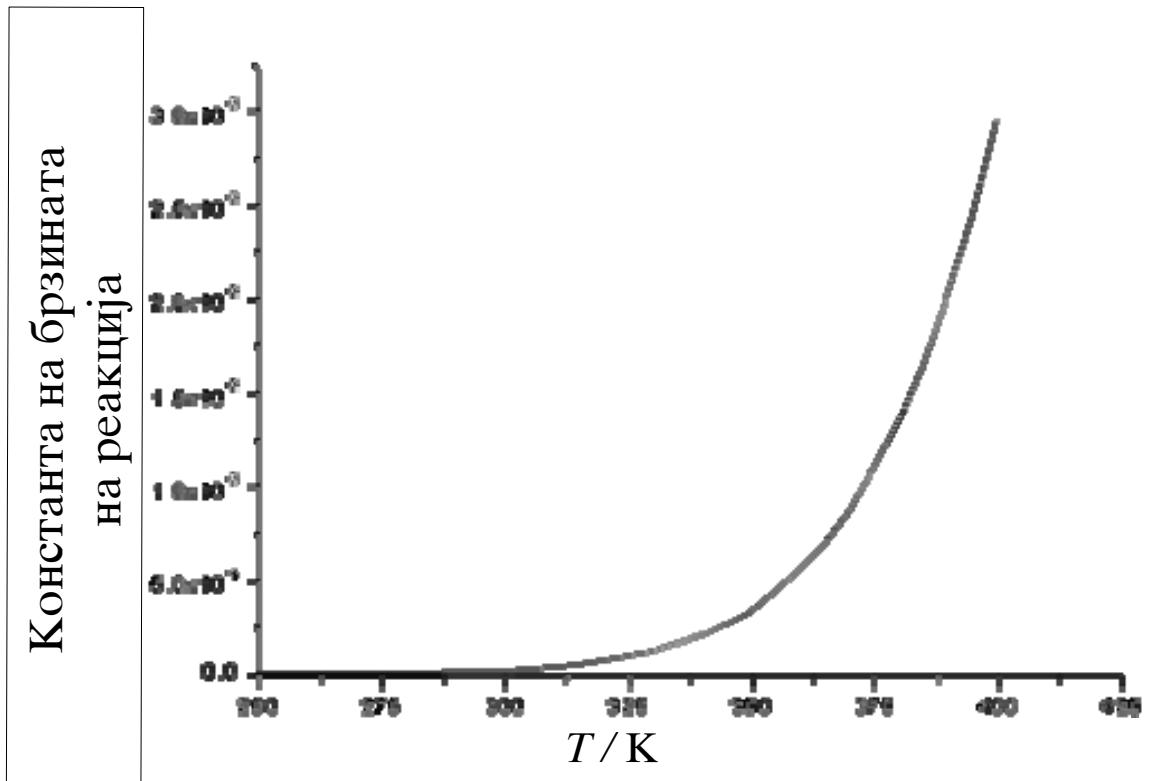


(врската O-Cl се кине, а врската Cl-Cl се образува)

- При судирите, неопходно е атомот на Cl да се судри со молекулата на NOCl од страната на хлорниот атом.



- Порастот на брзината на реакцијата со темепратурата била проучувана од Шведскиот научник Svante Arrhenius.
- Зависноста на брзината на хемиската реакција од температта не е линеарна.



Зависност на константата на брзината на хемиската реакција од температурата

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

Арениусова равенка за зависноста на константата на брзината на хемиската реакција од температурата:  
 $E_a$  - енергија на активација  
 $R$ -универзална гасна константа  
 $T$ -термодинамичка температура  
 $A$ -Арениусова константа (*фактор на фреквенцијата на молекулите судири што се ефективни, односно судири со коректина ориентација на молекули*).  $A$  е специфична константа за секој вид на хемиска реакција.

# **Кашализа**

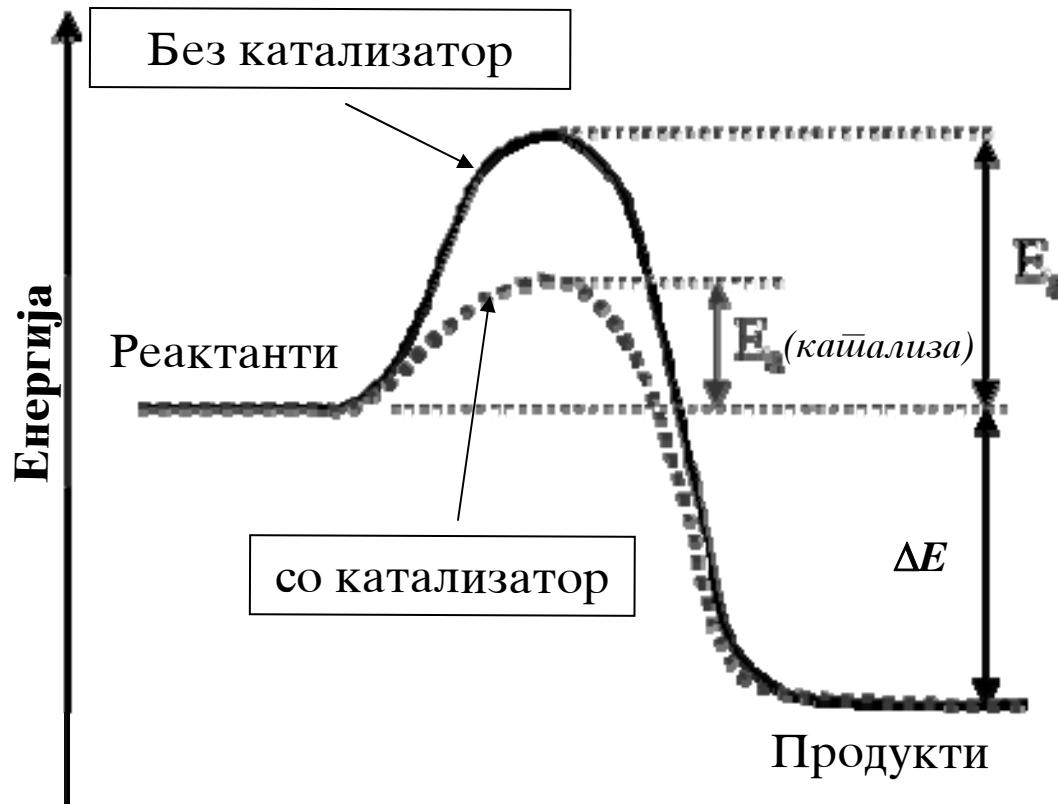
- Катализатор е хемиска супстанца што ја зголемува брзината на хемиската реакција, а на крајот на хемиската реакција останува хемиски непроменет.
  - Некои реакции иако се енергетски фаворизирани (егзотермни процеси) се одвиваат со мала брзина заради големата енергетска бариера што треба да се совлада во текот на реакцијата.
  - Огромен број истражувања се направени за изнаоѓање на катализатори на хемиските процеси во индустријата.
- Голем број од биохемиските процеси иако се енергетски фаворизирани (спонтани) се одвиваат со многу мала брзина. Организмите не би преживеале доколку процесите би се одвивале со нивната “оригинална” брзина, односно доколку не би биле **кашализирани**. Скоро сите катализатори во живите организми припаѓаат на групата биохемиски соединенија познати како **протеини**. Протеините што играат улога на катализатори се нарекуваат **ензими**.

## Хомогена катализа

- Доколку катализаторот е во иста фаза како и реактантите, тогаш станува збор за хомогена катализа.

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

- Арениусова равенка.
  - *Интарирешаја на равенката:* константата на брзината  $k$  е голема кога негативниот експонент е мал. Експонентот е мал ако е  $E_a$  мала вредност или ако е температурата  $T$  голема вредност. Така, константата на брзината  $k$  (или брзината на хемиската реакција) расте со опаѓање на  $E_a$  и со порастот на  $T$ . Покрај ова  $k$  е правопропорционална на факторот на фреквенцијата  $A$ , односно со порастот на  $A$ , расте и  $k$ .
- Катализаторот може да ја забрза хемиската реакција преку:
  - *зголемување на  $A$ , односно, зголемување на бројот на ефективни судири што доведуваат до хемиска реакција или*
  - *преку намалување на активационаата енергија*



Најчест начин на делување на катализаторот е преку намалување на активационата енергија.

Многу често, катализаторот го менува целокупниот механизам на реакцијата за да ја намали активационата енергија.

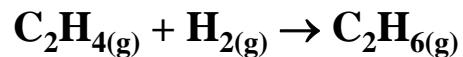
Шематски приказ на промената на енергијата во текот на хемиската реакција без и со присуство на катализатор.

**Важно!** Вкујнашта промена на енергијата во реакциониот систем  $\Delta E$  не се менува заради присуството на катализаторот. Катализаторот само ја менува вредноста на активационата енергија со што ја зголемува брзината на реакцијата, но не го менува вкуйниот енергетски биланс на хемискиот процес.

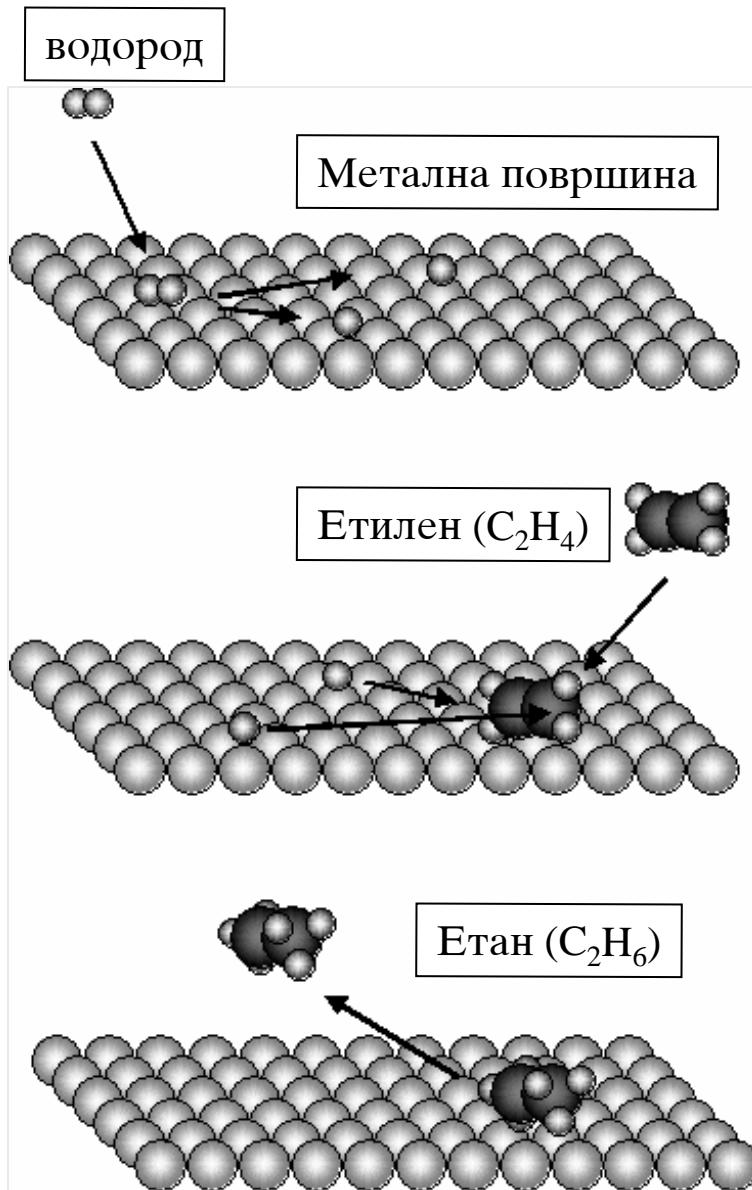
# **Хетерогена катализа**

- Хемискиот процес кој се одвива во присуство на катализатор кој е во различна фаза отколку реактантите се нарекува хетерогена катализа.
- Најчесто катализаторот е во цврста фаза, а реактантите се во течна или гасовита фаза.
  - Многу важни индустриски процеси се одвиваат како хетерогени каталитички реакции.
  - Хетерогениот катализатор најчесто е метал или метален оксид.
  - Колку е поголема површината на катализаторот толку е понагласено неговото дејство.
- *Атсорпција:* Поврзување на молекулите со определна цврста површина.
- *Дисперзија:* Дисперзија на молекулите (нивно движење) во внатрешноста на одреден материјал.
  - Иницијалниот степен од хетерогената катализа најчесто е атсорпција на молекулите на површината од цврстиот катализатор.
  - Површината на цврстиот (најчесто метален) катализатор е високо реактивна во споредба со внатрешноста на металот.
  - Атомите од внатрешниот дел на металната кристална решетка се целосно ангажирани во сврзувањето со другите соседни атоми.
  - На атомите од металната површина (површината на катализаторот) им недостасуваат партнери за образување на хемиски врски, па затоа лесно стапуваат во интеракции и градење на хемиски врски со други молекули од околината.

- Реакција на етилен со водород во присуство на платина (метал) како катализатор.



- Реакцијата е егзотермна но се одвива многу бавно заради големата енергија на активација.
- Во присуство на метална површина (во конкретниот случај метален прав од платина) реакцијата се одвива многу брзо дури и на собна температура.
- Поврзувањето на водородот со металната површина овозможува значително намалување на активационата енергија на процесот на дисоцијација на молекулата на водородни атоми.
- Поврзувањето на реагентите со металната површина го зголемува бројот на ефективни судири што доведуваат до хемиска реакција (пораст на константата A во арениусовата равенка)



## **Биокатализатори-Ензими**

- Многу биохемиски процеси се енергетски фаворизирани (егзотермни) но спори (голема вреднос на енергијата на активација).
- Неопходни се биокатализатори.
- Протеините се ефективни катализатори за биохемиските процеси (*pr.* процесите при кои се разложува храната и се ослободува енергија; процесите при кои се образуваат нови супстанци). Протеините што играат улога на катализатори се наречени ензими.
  - Протеините се полимери изградени од аминокиселини поврзани со пептидна врска (**NH-CO**).
  - Во просек, протеините содржат околу 150 аминокиселини.
  - Протеинскиот полимер има специфична тродимензионална структура.
  - Каталитичката реакција се одвива на многу мал дел од протеинот.

- Каталитичката реакција на протеинот се одвива според принципот **клуч-ключалка**. Делот од протеинот каде се врши реакцијата игра улога на клучалка, а реактантот чија реакција се катализира (реактантот се нарекува супстрат), игра улога на клуч. Терминот **клуч-ключалка** укажува дека посторниот распоред на атомите во молекулата на пртеинот играат важна улога за каталитичкото дејство на протеинот.
- Регионот од молекулата на протеинот каде се случува каталитичката реакцијата се нарекува **активен центар**.
- Пример за каталитичко делување на протеините е разложувањето на мастите или јаглеидратите до  $\text{CO}_2$  и вода во водена средина.

