

# KEMIJSKA KINETIKA

**SPONTANOST reakcij in POLOŽAJ RAVNOTEŽJA:** odgovor da kemijska termodinamika ( $\Delta S$ )<sub>U,V</sub> ≥ 0 in ( $\Delta G$ )<sub>T,p</sub> ≤ 0

**HITROST in MEHANIZEM (POT) reakcij:** odgovor da kemijska kinetika

**1. Zapis hitrostnega zakona:** odvisnost hitrosti od koncentracij reagirajočih snovi

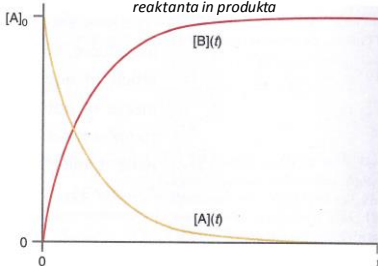
**2. Mehanizem reakcije:** analiza/zaporedje elementarnih stopenj (= pot)

**HITROSTNI ZAKON:**

Osnova je merjenje  $c = f(t)$

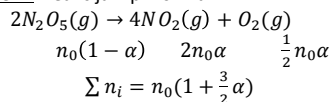
- metoda za zasledovanje koncentracije
- natančno merjenje časa

Enostavna reakcija  $A \rightarrow B$ : spreminjanje koncentracije reaktanta in produkta



**RAZNE METODE merjenja  $c = f(t)$**

**Primer 1:** reakcija v plinski fazi



Na začetku:  $p_0V = n_0RT$

po razpadu  $\alpha$ :  $pV = nRT = n_0(1 + \frac{3}{2}\alpha)RT$

$$\frac{p}{p_0} = (1 + \frac{3}{2}\alpha) \Rightarrow \text{merimo } p = f(t)$$

**Primer 2:**  $2NOBr(g) \rightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$   
(enačbe zapišite sami!)

**DEFINICIJA HITROSTI:** splošna reakcija  $\nu_a A + \nu_b B + \dots \rightarrow \nu_c C + \nu_d D + \dots$

Spreminjanje množine snovi tekom reakcije: reaktanti:  $dn_i = -\nu_i d\xi$  produkti:  $dn_i = +\nu_i d\xi$

$\xi$  ... "napredovanje" reakcije, tudi **stopnja pretvorbe**  
 $0 \leq \xi \leq 1$

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \xrightarrow{\text{delimo z } V} v = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{d[i]}{dt}$$

[i] ... splošen zapis za koncentracijo snovi i

**PRIMER 1:** Definiraj hitrost reakcije  $4NO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2N_2O_5(g)$  glede na posameznega udeleženca!

$$v = -\frac{1}{4} \frac{dn_{NO_2}}{dt} = -\frac{dn_{O_2}}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{dn_{N_2O_5}}{dt} \quad \text{ali} \quad -\frac{dn_{NO_2}}{dt} = -4 \frac{dn_{O_2}}{dt} = +2 \frac{dn_{N_2O_5}}{dt}$$

**PRIMER 2:** Hitrost tvorbe NO po reakciji  $2NOBr(g) \rightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$  je  $\frac{d[NO]}{dt} = 1,6 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$ . Kakšna je hitrost porabe NOBr in kakšna je hitrost reakcije?

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[NOBr]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = \frac{d[Br_2]}{dt} \quad \text{ali} \quad -\frac{d[NOBr]}{dt} = \frac{d[NO]}{dt} = 1,6 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[NOBr]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = \frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{1,6}{2} \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L s}} = 8 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$$

**PRIMER 3:** Razgradnja acetaldehida poteka po enačbi  $CH_3COH(g) \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$ . Izrazi hitrost reakcije s parcialnim tlakom reaktanta ( $CH_3COH$ )!

$$p_{CH_3COH} = \frac{n_{CH_3COH}}{V} RT = [c_{CH_3COH}] RT \quad \text{torej} \quad [c_{CH_3COH}] = \frac{p_{CH_3COH}}{RT}$$

$$v = -\frac{1}{\nu} \frac{dc}{dt} = -\frac{1}{\nu_{CH_3COH}} \frac{d[c_{CH_3COH}]}{dt} = -\frac{1}{RT} \frac{dp_{CH_3COH}}{dt}$$

**HITROSTNI ZAKONI:**  $v = f(T, p, \text{koncentracij udeležencev pri reakciji})$

SPLOŠEN ZAPIS:  $v = \pm \frac{1}{\nu} \frac{dc}{dt} = k[A]^a[B]^b \dots$

[ ] ... oglati oklepaji

$a, b$  ... delni redi reakcije

označujejo koncentracijo

$n$  ..... celoten red reakcije:  $n = a + b + \dots$

$k$  ... konstanta reakcijske hitrosti (neodvisna od koncentracij, močno odvisna od temperature!)

PRIMERI raznih eksperimentalno ugotovljenih hitrostnih zakonov:

- $4NO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2N_2O_5(g) : v = k[NO_2]^2[O_2]$   $a = 2, b = 1, n = 3; 3. \text{ red}$
- $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g) : v = k[N_2O_5]$   $n = 1; 1. \text{ red}$
- $\text{saharoz} + H_2O \rightarrow \text{glukoza} + \text{fruktoza} : v = k[\text{sah}][H_2O]$   $a = 1, b = 1, n = 2; 2. \text{ red}$   
-če  $[H_2O] = \text{konst.} \Rightarrow v = k'[\text{sah}]$   $a = 1, n = 1; \text{pseudo } 1. \text{ red}$
- eksperimentalno ugotovljen red je lahko tudi  $n = 0$ : katalitski razpad  $PH_3$  na vročem W (hitrost reakcije je konstantna, neodvisna od koncentracije  $PH_3$ :  $v = k[X]^0 = k = \text{konst}$ )
- zanimiv primer je reakcija  $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$   
 $v = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]}$   $\Rightarrow$  težko govorimo o redu  
-posebni primeri: velika  $[Br_2] \Rightarrow v = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2]} = k[H_2][Br_2]^{1/2}$   
-in če  $[Br_2] = \text{konst.} \Rightarrow v = k'[H_2]$  **pseudo 1. red**  
-ali če  $[H_2] = [Br_2] \Rightarrow v = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2]} = k[Br_2]^{3/2} \Rightarrow$  **pseudo  $n = 3/2$**
- **Red je torej lahko tudi necelo število!**

**DOLOČANJE REDA REAKCIJE:** reakcija  $A + B \xrightarrow{k} C$   $v = k[A]^a[B]^b$   
 $a, b$  ... delna reda

Meritev  $c = f(t)$  sama po sebi ne da informacije o redu!

**Izolacijska metoda:** meritev hitrosti izvedemo pod različnimi koncentracijskimi pogoji.

-na primer ob prebitku B-ja  $\Rightarrow [B] = \text{konst.}$  (**reakcijo spremenimo v nek pseudo red**)

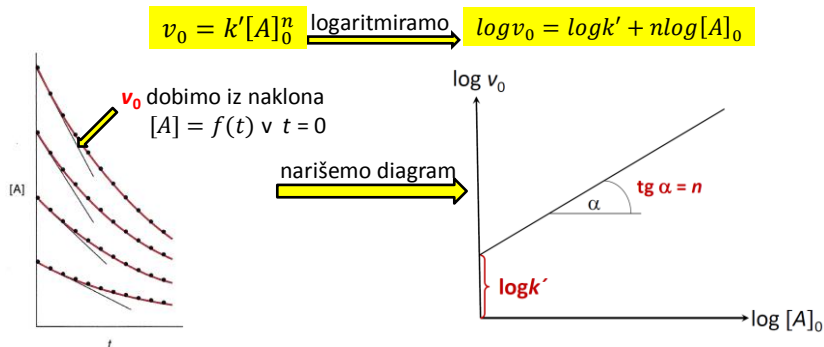
-spreminja se le  $[A]$

Primer:  $[B] = 1,0 M$  in  $[A] = 0,01 M$  (faktor 100)

$v = k[A]^a[B]^b = k'[A]^a$  ( $k'$  je konstanta za pseudo red:  $k' = k[B]^b$ )

Sedaj uporabimo **metodo začetnih hitrosti:**

-merimo reakcijsko hitrost v začetnem času ( $v_0$ ) v odvisnosti od začetne konc.  $[A]$ -ja:



**MOLEKULARNOST REAKCIJ** = število osnovnih delcev, ki so potrebni za potek reakcije

-običajno je reakcija vsota več t.i. **elementarnih stopenj**

-zaporedje elementarnih stopenj je **mehanizem reakcije**

**Elementarne reakcije: molekularnost je enaka redu.**

**Mono(uni)molekularne reakcije:**  $n = 1$

**Bimolekularne reakcije:**  $n = 2$

**Trimolekularne reakcije** ( $n = 3$ ) so redke.

**Elementarnih reakcij reda  $n = 0$  NI!**

**PRIMER 1:**  $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$

Eksperimentalno ugotovljen hitrostni zakon v plinski fazi:  $v = k[NO_2]^2$

Eden od reaktantov (CO) v enačbi ne nastopa  $\Rightarrow$  sklepamo, da je potek reakcije bolj zapleten, kot ga nakazuje celokupna enačba.

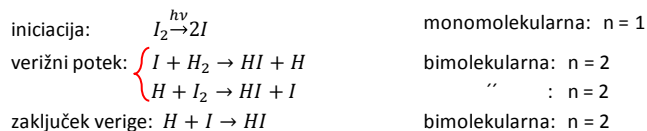
Dve **elementarni stopnji**:

**Stopnja 1:**  $NO_2(g) + NO_2(g) \xrightarrow{k_1} NO_3(g) + NO(g)$  bimolekularna r.:  $n = 2$

**Stopnja 2:**  $NO_3(g) + CO(g) \xrightarrow{k_2} NO_2(g) + CO_2(g)$  bimolekularna r.:  $n = 2$

**PRIMER 2:** Reakcija med plinastim vodikom in jodom:  $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$

**Verižni mehanizem:**

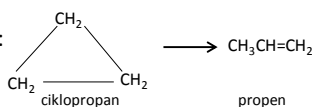


**PRIMERI mono(uni)molekularnih reakcij:** običajno so 1. reda

-cis-trans izomerizacije

-termične razgradnje

-odpiranje obročev in racemizacije:

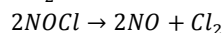
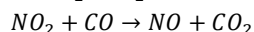
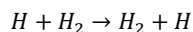


-pogosto reakcije v plinski fazi:  $N_2O_4(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

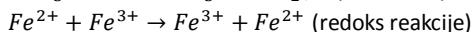
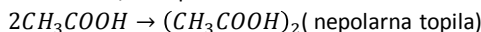
-radioaktivni razpadi

**PRIMERI bimolekularnih reakcij:** v elementarni stopnji sodelujeta 2 molekuli

Plinska faza: razne rekombinacije



Tekoča faza/raztopina:



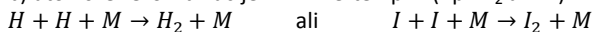
**PRIMERI trimolekularnih reakcij:** v elementarni stopnji sodelujejo 3 molekule

(zelo majhna verjetnost, zato redke)

a) pretvorbe z dušikovim oksidom:

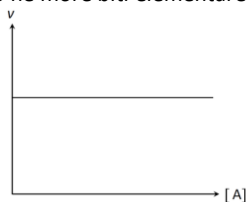
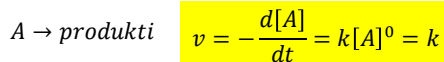


b) atomske rekombinacije: M = inerten plin (npr  $N_2$  ali Ar)



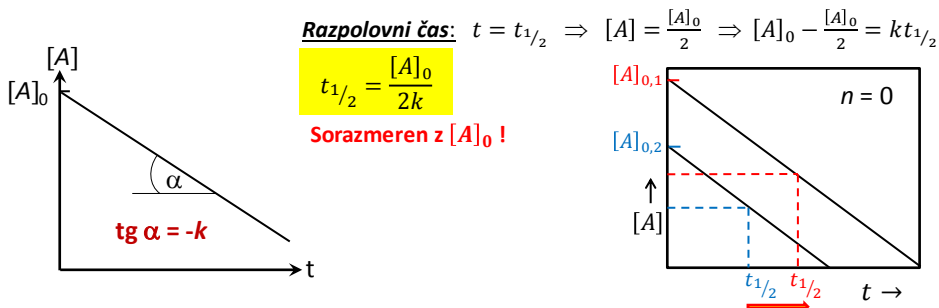
## INTEGRIRANE OBLIKE HITROSTNIH ZAKONOV

**0. RED:** eksperimentalno ugotovljen red je lahko  $n = 0$  (to ne more biti elementaren proces)

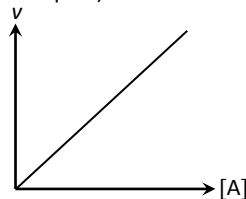
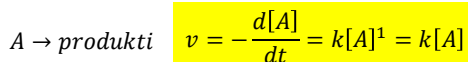


Integracija: ločimo spremenljivke in integriramo

$$-d[A] = k dt \Rightarrow -\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = k \int_0^t dt \Rightarrow [A] - [A]_0 = -kt \quad [A]_0 - [A] = kt; \text{ enota } k: \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$$



**1. RED:**  $n = 1$  (tipične reakcije 1. reda so radioaktivni razpadi)

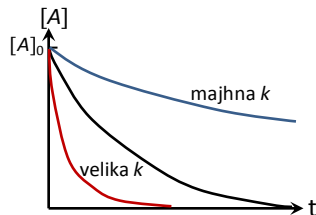
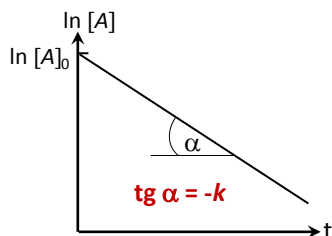


Integracija:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -kt = \ln \frac{[A]}{[A]_0} \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

enota  $k: \frac{1}{s} \left( \frac{1}{\text{min}} \right)$

Določitev  $k$ :  $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$



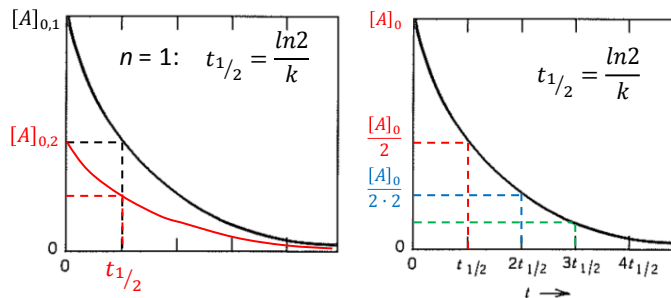
**Razpolovni čas:**  $t = t_{1/2} \Rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$

$$-kt = \ln \frac{[A]}{[A]_0} \Rightarrow \ln \frac{2[A]_0}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

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

Neodvisen od  $[A]_0$  !

**1. RED:** neodvisnost razpolovnega časa od začetne koncentracije  $[A]_0$



Za reakcije 1. reda pogosto definiramo še **relaksacijski čas** ( $\tau$ ):  $\tau = \frac{1}{k}$

Zapis hitrostnega zakona s  $\tau$ :  $[A] = [A]_0 e^{-t/\tau}$

**TABELA 1:** Kinetični podatki za nekatere reakcije 1. reda

reakcija	faza	$\theta / ^\circ\text{C}$	$k / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2}$
$2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	plin	25	$3,38 \times 10^{-5}$	5,7 h
$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	Br <sub>2</sub> (tek)	25	$4,27 \times 10^{-5}$	4,51 h
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow 2\text{CH}_3(\text{g})$	plin	700	$5,46 \times 10^{-4}$	21,2 min

**TABELA 2:** Razpolovni časi nekaterih radioaktivnih izotopov in njihovi razpadi

izotop	reakcija razpada	$t_{1/2}$
${}^3_1\text{H}$	${}^3_1\text{H} \rightarrow {}^3_2\text{He} + {}^0_{-1}\beta$	12,3 let
${}^{14}_6\text{C}$	${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + {}^0_{-1}\beta$	$5,73 \times 10^3$ let
${}^{24}_{11}\text{Na}$	${}^{24}_{11}\text{Na} \rightarrow {}^{24}_{12}\text{Mg} + {}^0_{-1}\beta$	15 ur
${}^{32}_{15}\text{P}$	${}^{32}_{15}\text{P} \rightarrow {}^{32}_{16}\text{S} + {}^0_{-1}\beta$	14,3 dni
${}^{35}_{16}\text{S}$	${}^{35}_{16}\text{S} \rightarrow {}^{35}_{17}\text{Cl} + {}^0_{-1}\beta$	88 dni
${}^{60}_{27}\text{Co}$	emisija $\gamma$ žarkov	5,26 let
${}^{99m}_{43}\text{Tc}$ a)	emisija $\gamma$ žarkov	6 ur
${}^{131}_{53}\text{I}$	${}^{131}_{53}\text{I} \rightarrow {}^{131}_{54}\text{Xe} + {}^0_{-1}\beta$	8,05 dni

a) vzbujeno stanje jedra

**RAČUNSKI PRIMER 1:** Razpad  $N_2O_5$  je pomemben proces, ki poteka v troposferi. Razpolovni čas tega razpada je  $2,05 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Koliko časa bo trajalo, da se začetna koncentracija  $N_2O_5$  zmanjša **na** 60 %? Koliko časa bo trajalo, da se začetna koncentracija  $N_2O_5$  zmanjša **za** 60 %?

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{2,05 \cdot 10^4 \text{ s}} = 3,38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$[N_2O_5] = 0,6[N_2O_5]_0 = [N_2O_5]_0 e^{-3,38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} t}$$

Na 60%:  $c = 0,6c_0$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[N_2O_5]_0}{[N_2O_5]} = \frac{1}{3,38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} \ln \frac{[N_2O_5]_0}{0,6 [N_2O_5]_0} = 1,51 \times 10^4 \text{ s} = 251,9 \text{ min}$$

Za 60%:  $c = 0,4c_0$

$$t = \frac{1}{3,38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} \ln \frac{[N_2O_5]_0}{0,4 [N_2O_5]_0} = 2,71 \times 10^4 \text{ s} = 451,8 \text{ min}$$

**RAČUNSKI PRIMER 2:** Razpad diazometana  $CH_3N_2CH_3(g) \rightarrow CH_3CH_3(g) + N_2(g)$  smo zasledovali z merjenjem parcialnega tlaka diazometana ( $p$ ) pri  $T = 600 \text{ K}$ . V tabeli je podan  $p$  v odvisnosti od časa:

$t / \text{s}$	0	1000	2000	3000	4000
$p / 10^2 \text{ torr}$	<b>8,2 = <math>p_0</math></b>	5,72	3,99	2,78	1,94
$\ln p_0/p$	0	0,3602	0,7203	1,0817	1,4414

Reakcija je 1. reda. Potrdi red reakcije in določi konstanto reakcijske hitrosti!

Parcialni tlak reaktanta je sorazmeren s koncentracijo:

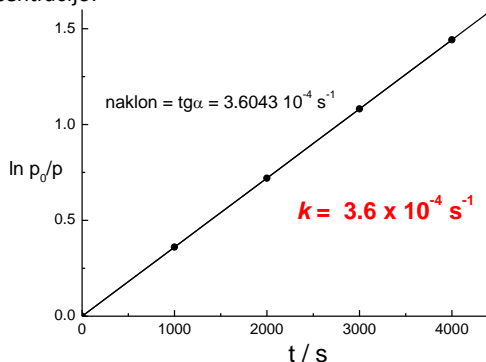
$$p_{CH_3COH} = \frac{n_{CH_3COH}}{V} RT = [CH_3COH] RT$$

$$[CH_3COH] = \frac{p_{CH_3COH}}{RT} = \frac{p}{RT}$$

$$1. \text{ red: } kt = \ln \frac{c_0}{c}$$

$$kt = \ln \frac{[CH_3COH]_0}{[CH_3COH]} = \ln \frac{p_0}{p}$$

Izračunamo  $\ln p_0/p$  in narišemo  $\ln p_0/p = f(t)$ !



**2. RED:**  $n = 2$ ; dva primera takih reakcij

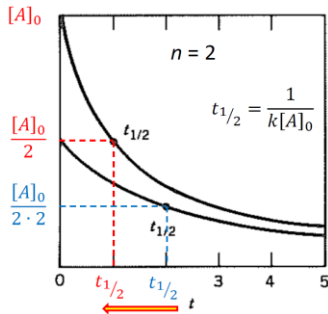
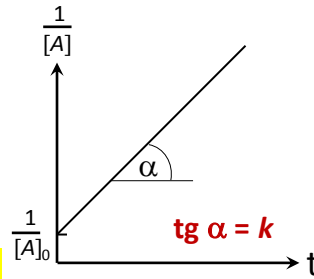
**TIP 1:**  $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -kt \Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

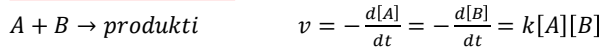
-enota  $k$ :  $\frac{L}{mol \cdot s}$

**Razpolovni čas:**  $\frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

**Obratno sorazmeren z  $[A]_0$  !**



**TIP 2:**  $a = 1, b = 1, n = 2$ :



-snovna bilanca:  $[A] = a - x$   $[B] = b - x$   
 $[A]_0 = a$   $[B]_0 = b$

Koncentracijo A izrazimo z  $x$  (= razpad):

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kt$$

Rešitev:  $\frac{1}{b-a} \ln \frac{[B][A]_0}{[B]_0[A]} = kt$

Ovisnost spominja na 1. red – je logaritemska (**delni redi so 1!!!**).

PAZITE: Če so začetne koncentracije enake, enačba ni uporabna, ker je takrat  $b - a = 0$ .

**DOMAČA NALOGA:** izpeljite hitrostni zakon za reakcijo reda  $n = \frac{1}{2}$ .

**VZPOREDNE REAKCIJE:**

Razpad A naj hkrati poteka v več stopnjah (na primer dveh), ki naj bodo vse elementarni procesi (v tem primeru sta obe reakciji 1. reda):



Zapišemo hitrostni zakon za razpad A-ja:

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

in ga rešimo:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -(k_1 + k_2) \int_0^t dt \Rightarrow \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-(k_1 + k_2)t}$$

To je zelo podobno kot za enostavno reakcijo 1. reda, ki poteka v eni stopnji.

**REAKCIJE, KI SE BLIŽAJO RAVNOTEŽJU:** pomembna postane reakcija v nasprotni smeri - razpad nazaj v reaktante:



$$\text{Hitrostni zakon za A: } \frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'[B]$$

$$\text{Snovna bilanca: } [A]_0 = [A] + [B] \Rightarrow [B] = [A]_0 - [A]$$

Po preureditvi dobimo nehomogeno diferencialno enačbo (\*):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'([A]_0 - [A]) = -(k + k')[A] + k'[A]_0$$

$$\frac{d[A]}{dt} + (k + k')[A] = k'[A]_0 \quad (*)$$

V tem primeru je matematično reševanje težje, ker ni možno enostavno ločiti spremenljivke (princip reševanja takih enačb ste spoznali pri matematiki).

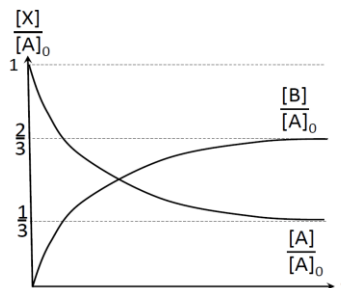
$$\text{REŠITEV: } \frac{[A]}{[A]_0} = \frac{k' + k e^{-(k+k')t}}{k + k'}$$

$$\frac{[B]}{[A]_0} = \frac{k(1 + e^{-(k+k')t})}{k + k'}$$

**PRIMER:** v bližini ravnotežja naj reakcija v desno poteka

3-krat hitreje kot reakcija v levo:  $k = 3k'$

$$[A]_{t \rightarrow \infty} = \frac{1}{3}[A]_0 \quad \text{in} \quad [B]_{t \rightarrow \infty} = \frac{2}{3}[A]_0$$





## VPLIV ZUNANJIH PARAMETROV NA HITROST

Na hitrost lahko vplivamo s  $T$ ,  $p$ ,  $c$ , in z dodatkom katalizatorja

### TEMPERATURNNA ODVISNOST REAKCIJSKIH HITROSTI

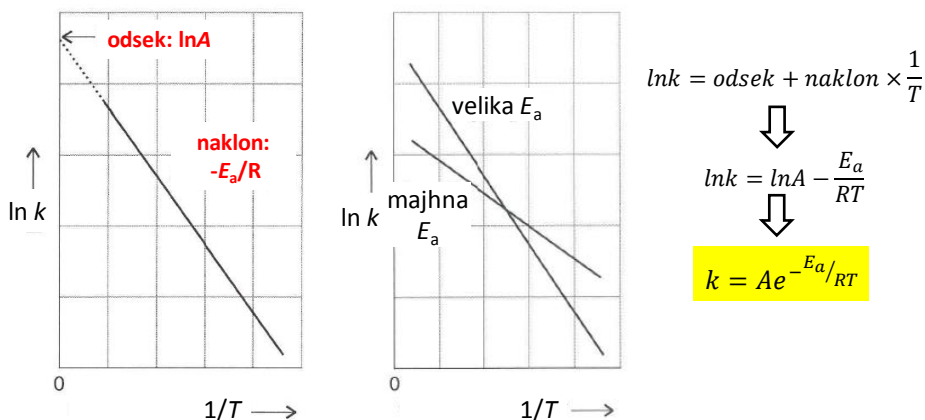
- Mnoge organske reakcije:  $k(35\text{ °C}) \approx 1,8-4,1 k(25\text{ °C})$
- Hitrost reakcij v plinski fazi: bolj malo odvisna od  $T$
- Encimsko katalizirane reakcije: kompleksna odvisnost od  $T$

(s spreminjanjem lahko  $T$  pride do konformacijskih sprememb, denaturacije ali razgradnje encima, kar ima velik vpliv na hitrost; ravnovesje med različnimi reakcijami, ki potekajo v organizmu, je od  $T$  zelo odvisno. Ena od funkcij povišane telesne  $T$  (vročine) je ta, da spremeni hitrost reakcij v virusih ali bakterijah, ki so bolezen povzročile, in jih na ta način uniči.)

- Hitrost redoks reakcij: bolj malo odvisna od  $T$  (aktivacijska energija  $\approx 0$ )

### ARRHENIUSOVA ENAČBA

Šved Arrhenius je ugotovil, da večina reakcijskih hitrosti kaže podobno temperaturno odvisnost: zveza med  $\ln k$  in  $1/T$  je linearna z naklonom, ki je značilen za neko reakcijo.



$A$  (enaka enota kot  $k$ ).... **predeksponenčni faktor**  
(frekvenčni " " )

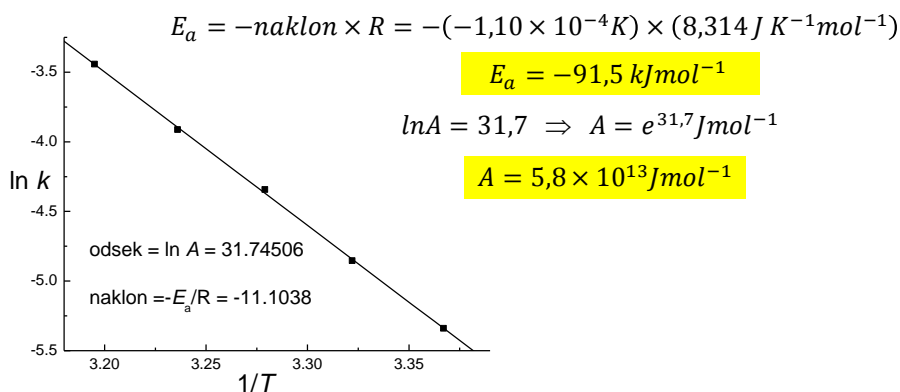
$E_a$  (enota J/mol) ..... **aktivacijska energija**

Oba parametra skupaj sta t.i. **Arrheniusova parametra**

**DOLOČITEV ARRHENIUSOVIVH PARAMETROV:** meritve  $k = f(T)$  za reakcijo hidrolize saharoze

$T / K$	297	301	305	309	313
$k / (10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	4,8	7,8	13	20	32

Izračunamo  $1/T$  in  $\ln k$  ter narišemo diagram  $\ln k = f(1/T)$ .



Hitrostna konstanta za poljubno  $T_2$ , če poznamo njeno vrednost pri  $T_1$ :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \xrightarrow{\text{Odvajamo po } T} \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

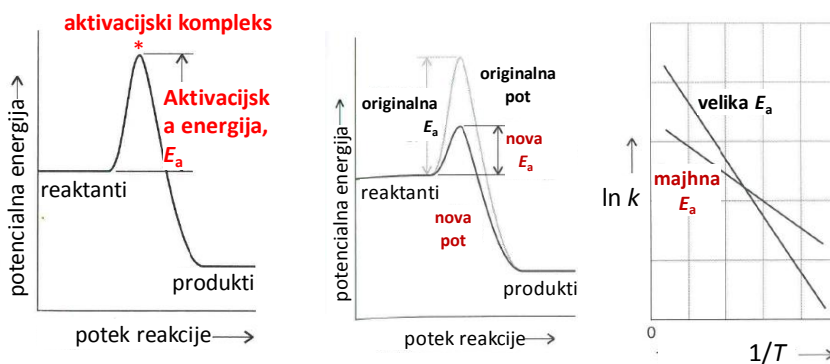
Integriramo v mejah od  $T_1$  do  $T_2$ :

$$\int_{\ln k_1}^{\ln k_2} d \ln k = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

**PRIMER:** Za reakcijo z aktivacijsko energijo  $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$  povečanje  $T$  iz  $25^\circ \text{C}$  na  $37^\circ \text{C}$  (telesna temperatura) vodi do sledečega povečanja  $k$ :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{50 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( \frac{1}{310 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) = 0,781 \quad k_2 = 2,18 k_1$$

## INTERPRETACIJA ARRHENIUSOVIH PARAMETROV



- **Aktivacijskega energija** ... energija, potrebna za tvorbo aktivacijskega kompleksa (minimalna energija, ki jo morajo imeti reaktanti, da zreagirajo v produkte)
- **Aktivacijski kompleks** ... konfiguracija atomov v **prehodnem stanju** (na vrhu energ. bariere)
- **Pred-eksponentni faktor** ... merilo za število vseh trkov med molekulami (tudi **frekvenčni faktor**)
- Eksponentni člen  $e^{-E_a/RT}$  ... delež tistih trkov, ki so uspešni in vodijo do produktov (imajo zadostno  $E_a$ )

## KATALIZA

**Katalizator** = snov, ki pospeši reakcijo, vendar se je ne udeleži; sodeluje pri tvorbi aktivacijskega kompleksa, ga stabilizira, in s tem zniža  $E_a$ .

**PRIMER 1:** aktivacijska energija za razpad  $H_2O_2$  v raztopini je velika ( $E_a = 76 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), zato je reakcija pri sobni  $T$  počasna. Če pa v raztopino dodamo jodidne ione, se  $E_a$  zniža na  $57 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Povečanje hitrosti:

$$\frac{k_{kataliza}}{k} = \frac{Ae^{-E_{a,kataliza}/RT}}{Ae^{-E_a/RT}} = e^{-(E_{a,kataliza}-E_a)/RT}$$

$$= e^{(19 \text{ kJ mol}^{-1}) / [(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})]} = 2,1 \times 10^3$$

**Kataliza z encimi** (biološki katalizatorji): specifično delovanje  $\Rightarrow$  velik vpliv na hitrost reakcije.

**PRIMER 2:** encim katalaza, ki zmanjša aktivacijsko energijo za razpad  $H_2O_2$  na  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , poveča hitrosti pri  $298 \text{ K}$  za faktor:

$$\frac{k_{kataliza}}{k} \approx 10^{15}$$