

KEMIJSKA KINETIKA

Kemijske reakcije potekajo različno hitro

- počasne (npr. fermentacija)
- srednje hitre (npr. reakcije, zaradi katerih se krčijo mišice)
- zelo hitre (eksplozije)

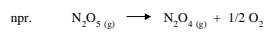
Hitrost kemijske reakcije:

$$\text{hitrost} = \frac{\text{sprememba koncentracije}}{\text{čas}} = \frac{d[A]}{dt} \quad ; \quad v = \dots$$

merjenje oziroma zasledovanje hitrosti:

- titracija
- merjenje elektr. prevodnosti
- spektroskopske metode
- tlak plina
- (slika)
- (koncentracija vs t)

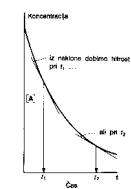
Hitrostni zakoni



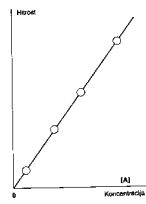
$$v = k \cdot [A] \quad (\text{slika})$$

k ... konstanta reakcijske hitrosti
funkcija temperature

Enačbe hitrosti ne moremo napovedati iz kemijske enačbe za reakcijo, ampak jo moramo eksperimentalno določiti.



Slika 14.3 Hitrost reakcije in njihova odvisnost od koncentracije



Slika 14.4 Pri reakcijah prvega reda je hitrost sorazmerna s koncentracijama

Reakcije prvega reda

v splošnem: $v = -d[A] / dt = k \cdot [A]^n$
 n ... red reakcije

$$- d[A] / dt = k \cdot [A] \quad t = 0, \quad [A] = [A]_0$$

$$+ d[A] / [A] = - k \cdot dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] / [A] = - k \int_0^t dt$$

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{(slika)} \\ \text{(koncentr. vs. t)}$$

Ce to enacbo logaritmiramo:

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

oz.

$$\ln ([A] / [A]_0) = - k \cdot t \quad \text{(slika)} \\ \text{(ln [A] vs. t)}$$

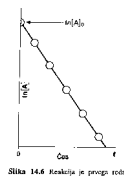
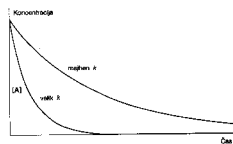
razpolovni cas ($t_{1/2}$):

ko je $t = t_{1/2}$ je $[A]$ enako $1/2 [A]_0$:

$$\ln ([A]_0 / 2 \cdot [A]_0) = - k \cdot t_{1/2}, \quad \text{oz. } \ln 1/2 = - k \cdot t_{1/2} \\ \text{oz. } \ln 2 = k \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.693 / k$$

Slika 14.5 Časovni odvisnost koncentracije reaktiva pri reakciji prvega reda

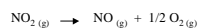


Slika 14.6 Reakcija je prvega reda

Reakcije drugoga reda

$$v = k \cdot [A]^2 \quad (\text{slika})$$

primer je razpad NO_2 :



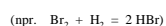
$$v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$$

Kako ugotovimo, ali je reakcija drugoga reda:

$$1/[A] = 1/[A]_0 + k \cdot t \quad (\text{slika})$$

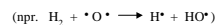
1/[A] vs. t

VERIŽNE REAKCIJE

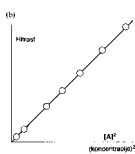
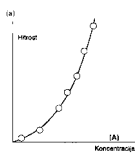


EKSPLOZIJE

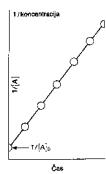
(ce se verižna reakcija razveji)



(ali npr. cepitev ^{235}U)



Slika 14.8 Za reakcijo drugoga reda (a) hitrost ni sorazmerna koncentraciji, (b) hitrost je sorazmerna kvadratu koncentracije



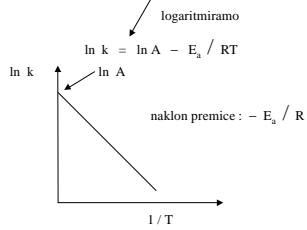
Slika 14.9 Reakcija je drugoga reda

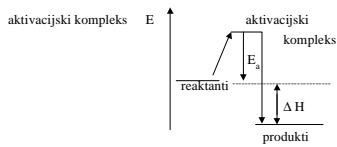
ODVISNOST HITROSTI OD POGOJEV

- od koncentracije (oz. parcialnih tlakov)
- od temperature
- od prisotnosti katalizatorjev

Odvisnost od temperature podaja

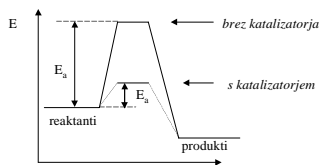
Arrheninsova enačba: $k = A \cdot e^{-E_a / RT}$





KATALIZA

Katalizator poveča hitrost kemijske reakcije
Encimi so biološko aktivni katalizatorji ("ključavnica in ključ")



Katalizator zniža aktivacijsko energijo!!
 Katalizator vpliva na hitrosti reakcij v obeh smereh.
Ne vpliva pa na ravnotežje!!
 ravnotežna sestava ostane nespremenjena.

Včasih zadostujejo majhne količine katalizatorja →
včasih je potreben → promotor
včasih so potrebne večje količine katalizatorja

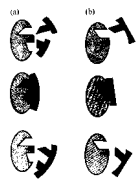
- katalizator po nosilcu
- "zastrupitev" katalizatorja
- homogena kataliza
- heterogena kataliza

Heterogena kataliza in adsorpcija

adsorpcija reaktantov na površini

absorpcija - prodiranje v globino

- fizisorpcija : snov vezana na površino s šibkimi van der Waalsovimi vezmi
- kemisorpcija : snov se kemijsko veže na površino



Slika 14.13 Enkrat lahko (a) gorijo dve molekuli ali (b) sprostijo molekulo.
