



KEMIJSKA KINETIKA

dr. sc. TIN KLAČIĆ

Zavod za fizikalnu kemiju
Kemijski odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet
Sveučilište u Zagrebu
E-mail: tklacic@chem.pmf.hr
Telefon: +385 1 4606 148

2024./2025.

SADRŽAJ

§ 1. Uvod

§ 2. Zakoni brzina reakcija

- ❖ reakcije nultog reda
- ❖ reakcije prvog reda
- ❖ reakcije drugog reda
- ❖ vrijeme polureakcije
- ❖ eksperimentalno određivanje zakona brzine

§ 3. Reakcijski mehanizmi

- ❖ usporedne reakcije
- ❖ uzastopne reakcije
- ❖ reverzibilne reakcije
- ❖ reakcije s predravnotežom

§ 4. Utjecaj temperature na brzinu reakcije

§ 5. Teorije brzina reakcije

- ❖ teorija sudara
- ❖ teorija prijelaznog stanja

§ 6. Katalizatori i inhibitori

§ 7. Kinetika enzimski kataliziranih reakcija

UVOD

– kemijska kinetika dio je fizikalne kemije koji se bavi proučavanjem:

- ❖ brzina kemijskih reakcija
- ❖ mehanizama kojima se te reakcije odvijaju



Slika 1. Utrka sprintera.¹



Slika 2. Redukcija $\text{KMnO}_4(\text{aq})$ s $\text{FeCl}_2(\text{aq})$.²

¹ <https://www.quantamagazine.org/infinite-powers-usain-bolt-and-the-art-of-calculus-20190403/> (preuzeto: 15.1.2021.)

² <https://www.sciencephoto.com/media/706791/view/reduction-of-potassium-permanganate> (preuzeto: 15.1.2021.)

Brzina kemijske reakcije

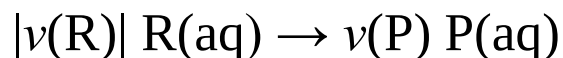
$$v = \frac{1}{\nu_X} \frac{dc_X}{dt}$$

v – brzina homogene kemijske reakcije [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$]

ν_X – stehiometrijski koeficijent sudionika reakcije X

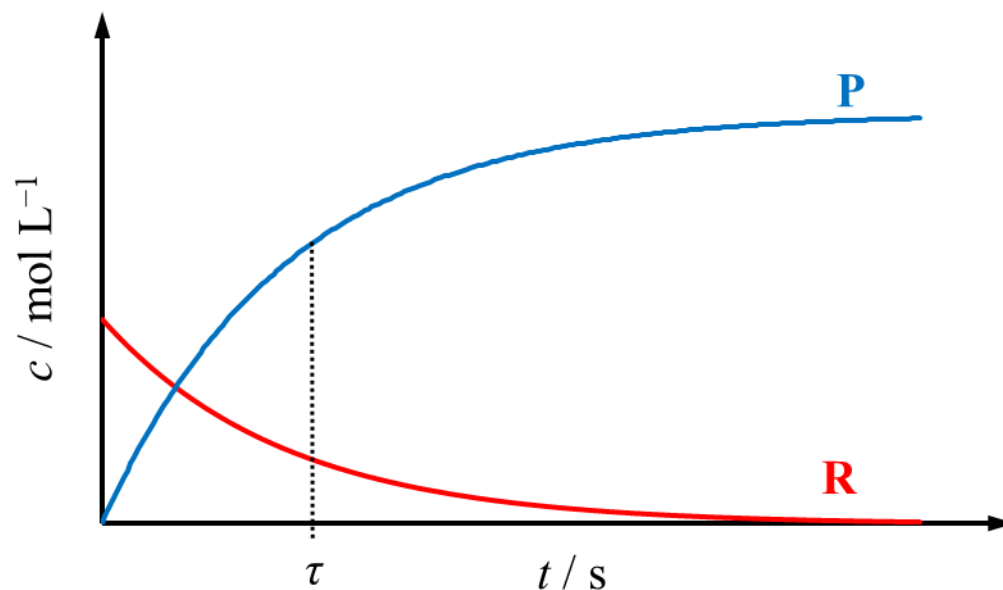
c_X – koncentracija sudionika reakcije X [mol L^{-1}]

t – vrijeme [s]



npr. $v(R) = -1$ $v(P) = 2$

$$v = -\frac{dc_R}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_P}{dt}$$

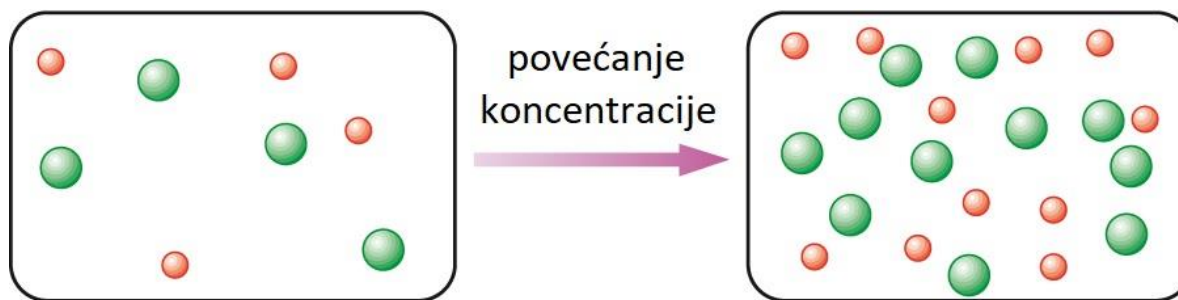


Slika 3. Promjena koncentracije sudionika hipotetske reakcije $\text{R(aq)} \rightarrow 2 \text{ P(aq)}$ s vremenom.

– najznačajniji faktori koji utječu na brzinu kemijske reakcije u otopini su:

- ❖ **koncentracije reaktanata i produkata**
- ❖ **temperatura**
- ❖ **prisutstvo katalizatora ili inhibitora**
- ❖ **ionska jakost otopine**
- ❖ **vrsta otapala**

ZAKONI BRZINA REAKCIJA



Slika 4. Utjecaj povećanja koncentracije reaktanata na brzinu reakcije.³

$$v = k \prod_{i=1}^N c_i^{n_i}$$

v – brzina kemijske reakcije [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$]

k – koeficijent (konstanta) brzine kemijske reakcije
[mjerna jedinica ovisi o redu reakcije]

N – broj sudionika reakcije

c_i – koncentracija i -tog sudionika reakcije [mol L^{-1}]

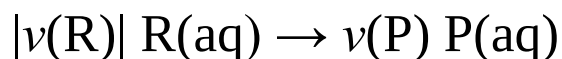
n_i – parcijalni red reakcije s obzirom na i -ti sudionik reakcije

³ <http://www.chemhume.co.uk/ASCHEM/Unit%203/14%20Reaction%20rates/Ratesc.htm> (preuzeto: 15.1.2021.)

$$v = k \prod_{i=1}^N c_i^{n_i}$$

– ukupni red reakcije je dan zbrojem parcijalnih redova

$$n = \sum_{i=1}^N n_i$$



$$v = k c_{\text{R}}^{n_{\text{R}}} c_{\text{P}}^{n_{\text{P}}}$$

$$n = n_{\text{R}} + n_{\text{P}}$$

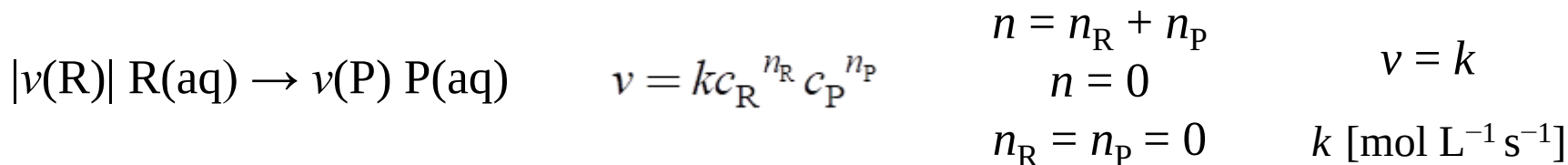
– u nastavku ćemo razmotriti reakcije koje su ukupno:

❖ 0. reda

❖ 1. reda

❖ 2. reda

Reakcije nultog reda



– ovisnost koncentracije reaktanta R o vremenu tijekom reakcije 0. reda

$$v = \frac{1}{\nu_R} \frac{dc_R}{dt} = k \quad dc_R = \nu_R k dt \quad \int_{c_{R,0}}^{c_{R,t}} dc_R = - \int_0^t |\nu_R| k dt$$

$$c_{R,t} = c_{R,0} - |\nu_R| kt$$

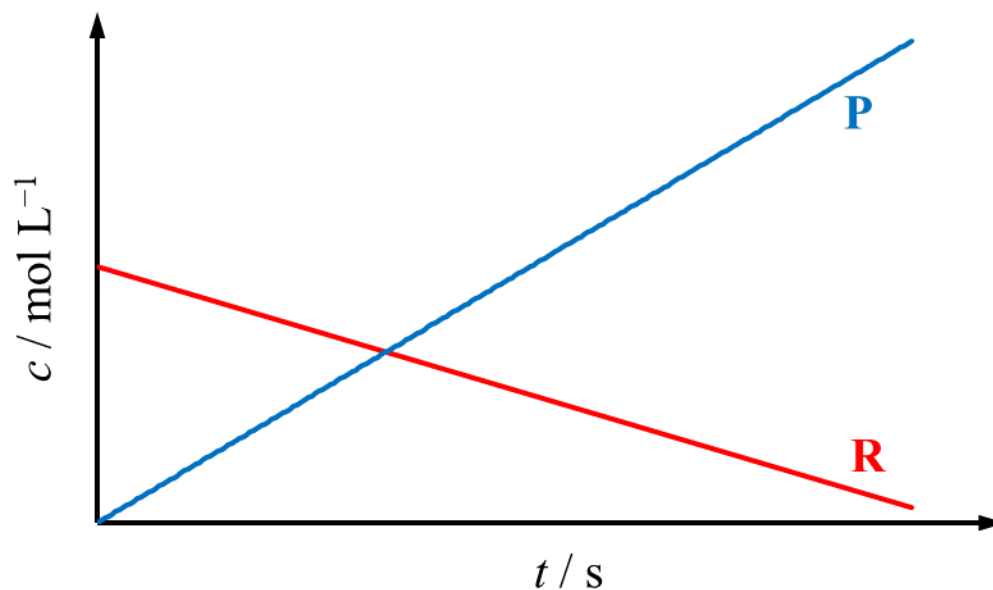
– ovisnost koncentracije produkta P o vremenu tijekom reakcije 0. reda

$$c_{P,t} = c_{P,0} + \frac{\nu_P}{|\nu_R|} (c_{R,0} - c_{R,t}) \quad c_{P,t} = c_{P,0} + \nu_P kt$$

Reakcije nultog reda

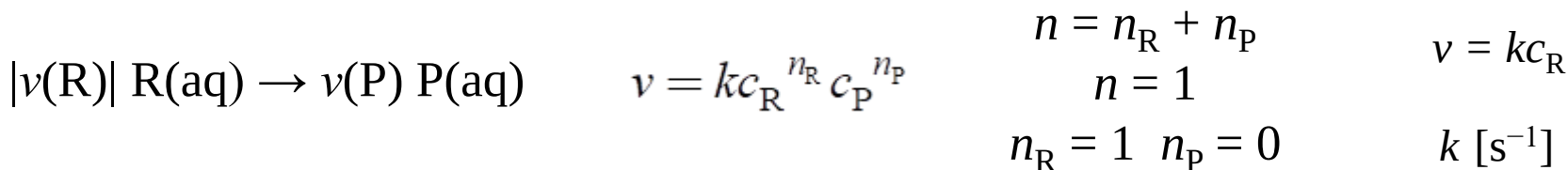
$$c_{R,t} = c_{R,0} - |\nu_R|kt$$

$$c_{P,t} = c_{P,0} + \nu_P kt$$



Slika 5. Ovisnost koncentracije sudionika hipotetske reakcije $R(aq) \rightarrow 2 P(aq)$ 0. reda o vremenu.

Reakcije prvog reda



– ovisnost koncentracije reaktanta R o vremenu tijekom reakcije 1. reda

$$v = \frac{1}{\nu_R} \frac{dc_R}{dt} = k c_R \quad \frac{1}{c_R} dc_R = \nu_R k dt \quad \int_{c_{R,0}}^{c_{R,t}} \frac{1}{c_R} dc_R = - \int_0^t |\nu_R| k dt$$

$$\boxed{c_{R,t} = c_{R,0} \cdot e^{-|\nu_R| kt}} \quad \ln \left(\frac{c_{R,t}}{c_{R,0}} \right) = -|\nu_R| kt$$

– ovisnost koncentracije produkta P o vremenu tijekom reakcije 1. reda

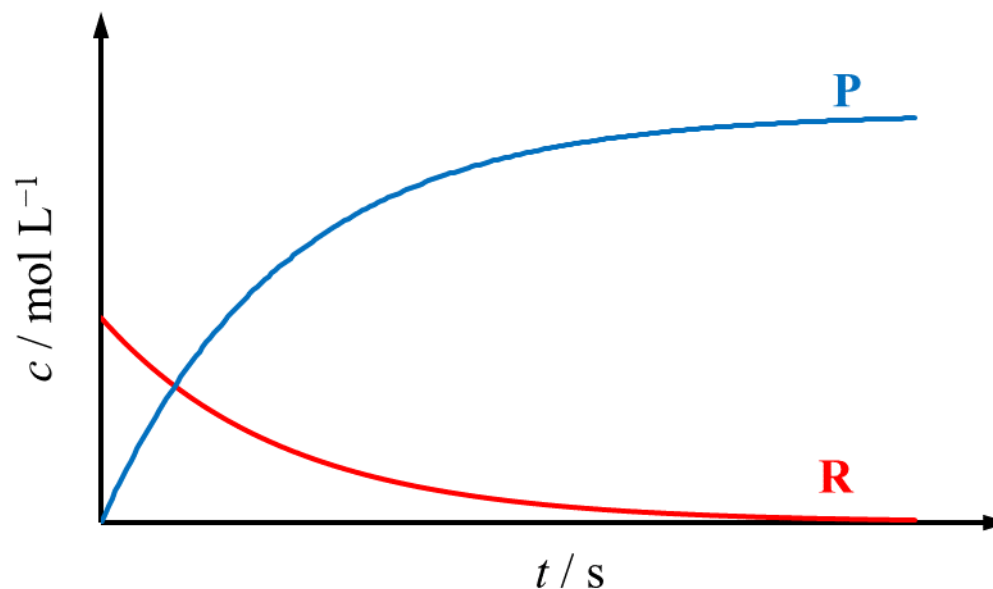
$$c_{P,t} = c_{P,0} + \frac{\nu_P}{|\nu_R|} (c_{R,0} - c_{R,t})$$

$$\boxed{c_{P,t} = c_{P,0} + \frac{\nu_P}{|\nu_R|} c_{R,0} (1 - e^{-|\nu_R| kt})}$$

Reakcije prvog reda

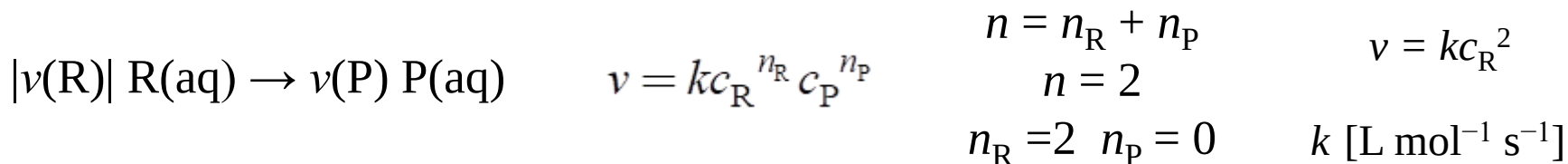
$$c_{R,t} = c_{R,0} \cdot e^{-|\nu_R|kt}$$

$$c_{P,t} = c_{P,0} + \frac{\nu_P}{|\nu_R|} c_{R,0} \left(1 - e^{-|\nu_R|kt}\right)$$



Slika 6. Ovisnost koncentracije sudionika hipotetske reakcije $R(aq) \rightarrow 2 P(aq)$ 1. reda o vremenu.

Reakcije drugog reda



– ovisnost koncentracije reaktanta R o vremenu tijekom reakcije 2. reda

$$v = \frac{1}{\nu_{\text{R}}} \frac{dc_{\text{R}}}{dt} = k c_{\text{R}}^2 \quad \frac{1}{c_{\text{R}}^2} dc_{\text{R}} = \nu_{\text{R}} k dt \quad \int_{c_{\text{R},0}}^{c_{\text{R},t}} \frac{1}{c_{\text{R}}^2} dc_{\text{R}} = - \int_0^t |\nu_{\text{R}}| k dt$$

$$\boxed{c_{\text{R},t} = \frac{c_{\text{R},0}}{1 + c_{\text{R},0} |\nu_{\text{R}}| kt}} \quad \frac{1}{c_{\text{R},t}} = \frac{1}{c_{\text{R},0}} + |\nu_{\text{R}}| kt$$

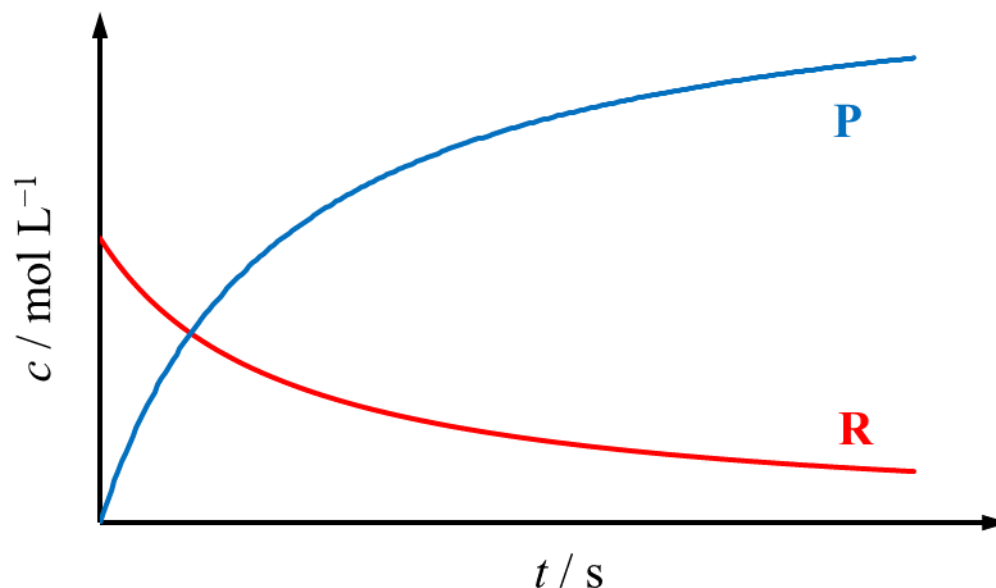
– ovisnost koncentracije produkta P o vremenu tijekom reakcije 2. reda

$$c_{\text{P},t} = c_{\text{P},0} + \frac{\nu_{\text{P}}}{|\nu_{\text{R}}|} (c_{\text{R},0} - c_{\text{R},t}) \quad \boxed{c_{\text{P},t} = c_{\text{P},0} + \frac{\nu_{\text{P}}}{|\nu_{\text{R}}|} c_{\text{R},0} \left(1 - \frac{1}{1 + c_{\text{R},0} |\nu_{\text{R}}| kt} \right)}$$

Reakcije drugog reda

$$c_{R,t} = \frac{c_{R,0}}{1 + c_{R,0} |\nu_R| kt}$$

$$c_{P,t} = c_{P,0} + \frac{\nu_P}{|\nu_R|} c_{R,0} \left(1 - \frac{1}{1 + c_{R,0} |\nu_R| kt} \right)$$



Slika 7. Ovisnost koncentracije sudionika hipotetske reakcije $R(\text{aq}) \rightarrow 2 P(\text{aq})$ 2. reda o vremenu.

Vrijeme polureakcije ($t_{1/2}$)

- vrijeme potrebno da koncentracija reaktanta padne na polovicu početne vrijednosti

$$t = t_{1/2} \longrightarrow c_{R,t} = \frac{c_{R,0}}{2}$$

0. red

$$c_{R,t} = c_{R,0} - |\nu_R|kt$$

$$\frac{c_{R,0}}{2} = c_{R,0} - |\nu_R|kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{c_{R,0}}{2|\nu_R|k}$$

1. red

$$c_{R,t} = c_{R,0} \cdot e^{-|\nu_R|kt}$$

$$\frac{c_{R,0}}{2} = c_{R,0} \cdot e^{-|\nu_R|kt_{1/2}}$$

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

2. red

$$c_{R,t} = \frac{c_{R,0}}{1 + c_{R,0}|\nu_R|kt}$$

$$\frac{c_{R,0}}{2} = \frac{c_{R,0}}{1 + c_{R,0}|\nu_R|kt_{1/2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{c_{R,0}|\nu_R|k}$$

Eksperimentalno određivanje zakona brzine

– odrediti zakon brzine neke kemijske reakcije znači odrediti:

- ❖ koeficijent brzine te reakcije (k)
- ❖ parcijalne redove reakcije (n_i)
- ❖ ukupni red reakcije (n)

$$v = k \prod_{i=1}^N c_i^{n_i}$$
$$n = \sum_{i=1}^N n_i$$

– da bi se odredio zakon brzine reakcije potrebno je nekom od eksperimentalnih tehnika (spektrofotometrija, konduktometrija, potenciometrija itd.) pratiti koncentraciju barem jednog od sudionika reakcije u vremenu

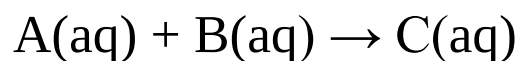
– metode koje se najčešće koriste za određivanje zakona brzine su:

- ❖ metoda početnih brzina
- ❖ metoda temeljena na integriranom obliku zakona brzine

Metoda početnih brzina

– Ostwaldova metoda izolacije (reakcije pseudo n -tog reda)

$$v = k \prod_{i=1}^N c_i^{n_i} \quad c_{i \neq j,0} \gg c_{j,0} \quad v = k' c_j^{n_j} \quad k' = k \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{N-1} c_{i,0}^{n_i}$$



$$v = k c_A^{n_A} c_B^{n_B} \quad c_{A,0} \gg c_{B,0} \quad v = k' c_B^{n_B} \quad k' = k c_{A,0}^{n_A}$$

– reakcija $(n_A + n_B)$ -tog reda svedena je na reakciju n_B -tog reda

$$v_0 = k' c_{j,0}^{n_j} \quad - \text{početna brzina } (v_0): \quad v = \frac{1}{\nu_j} \frac{\Delta c_j}{\Delta t} = \frac{1}{\nu_j} \frac{c_{j,\tau} - c_{j,0}}{\tau}$$

$$\log v_0 = \log k' + n_j \log c_{j,0}$$

serija mjerenja $(c_{j,0}, v_0) \longrightarrow (\log c_{j,0}, \log v_0)$

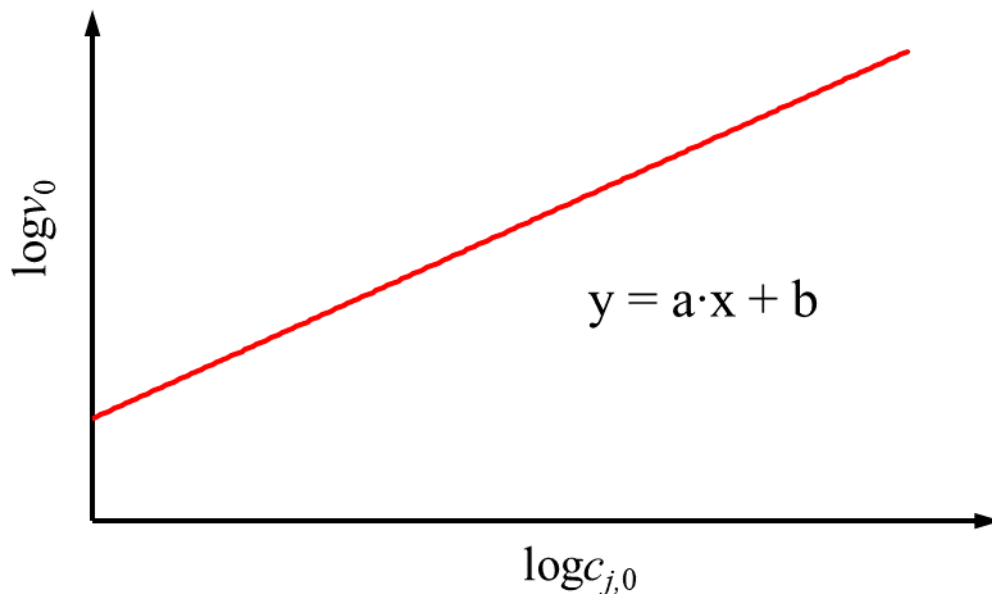
$$y = b + a \cdot x$$

$$a = n_j \quad b = \log k' = \log k \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{N-1} c_{i,0}^{n_i}$$

– postupak se ponovi za preostalih $N-1$ sudionika reakcije

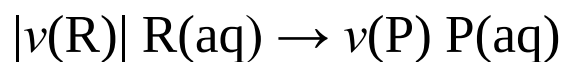


odrede se preostali n_i i k

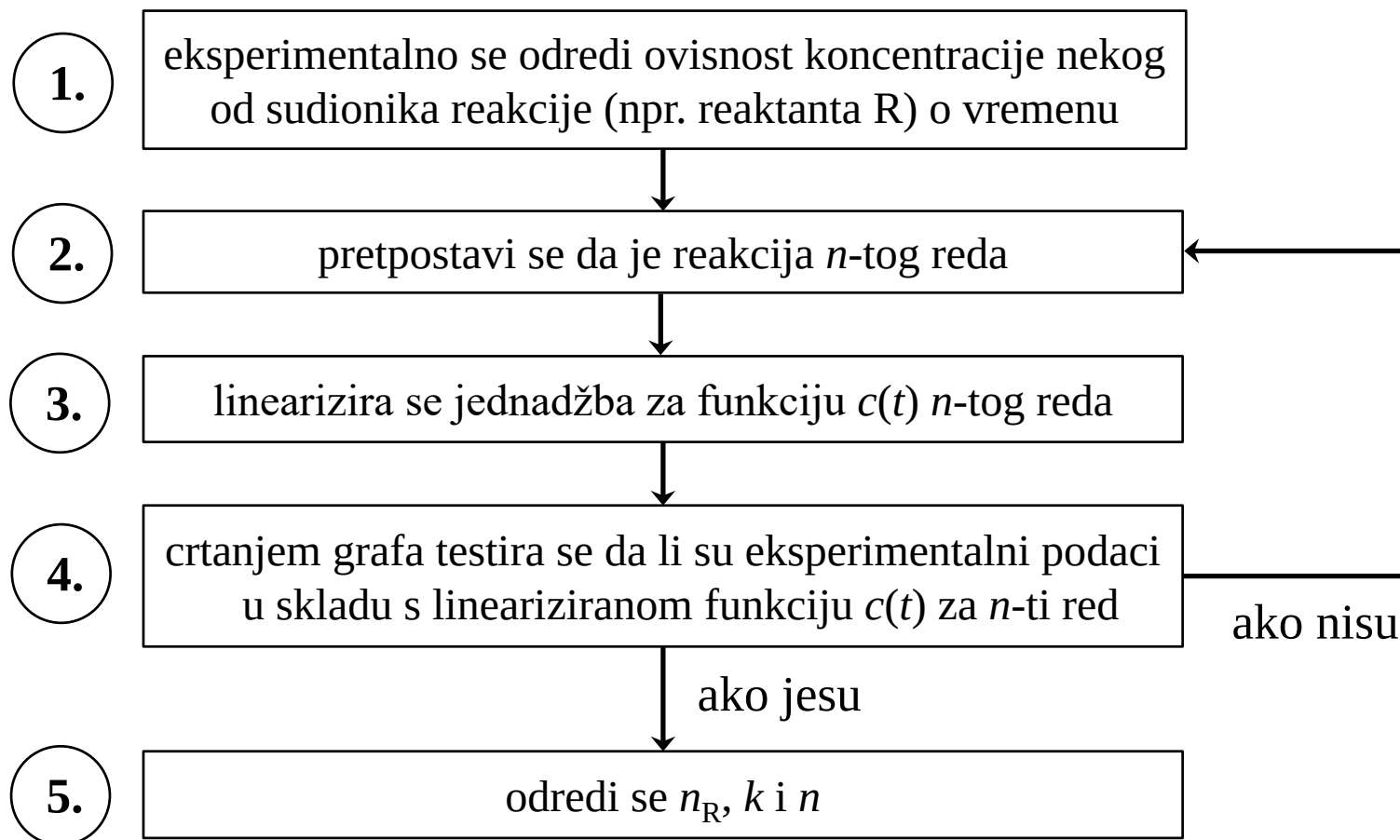


Slika 8. Ovisnost početne brzine o početnoj koncentraciji j -tog reaktana.

Metoda temeljena na integriranom zakonu brzine



$$v = k c_R^{n_R}$$



Pretpostavka da je reakcija 0. reda

$$c_{R,t} = c_{R,0} - |\nu_R|kt$$

mjerjenje ($t, c_{R,t}$)

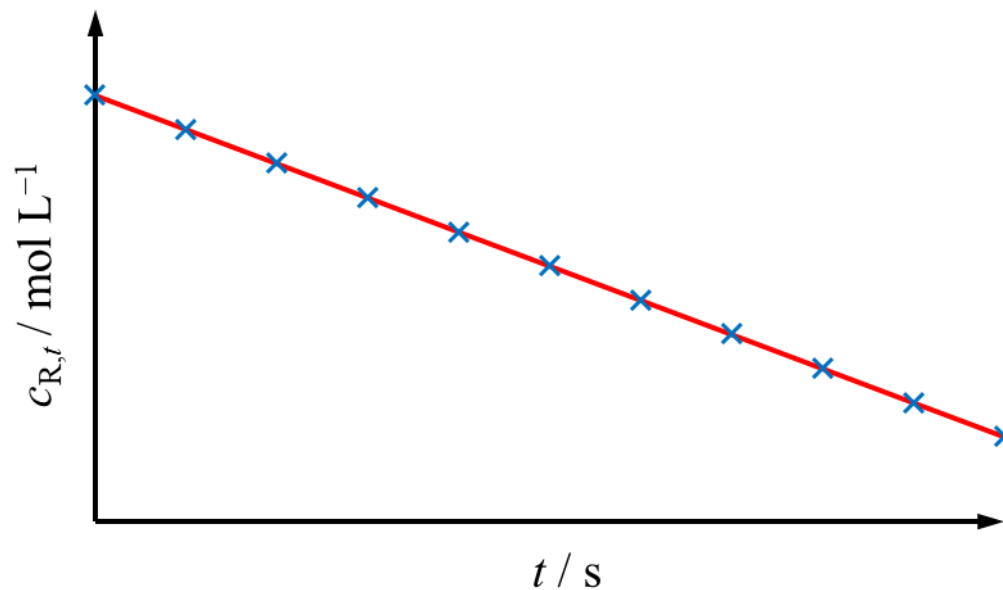
$$y = b + a \cdot x$$

$$y = c_{R,t}$$

$$x = t$$

$$a = -|\nu_R|k$$

$$b = c_{R,0}$$



Slika 9. Ovisnost koncentracije reaktanta o vremenu.

Pretpostavka da je reakcija 1. reda

$$c_{R,t} = c_{R,0} \cdot e^{-|\nu_R|kt}$$

mjerjenje $(t, c_{R,t}) \longrightarrow (t, \ln c_{R,t})$

$$\ln c_{R,t} = \ln c_{R,0} - |\nu_R|kt$$

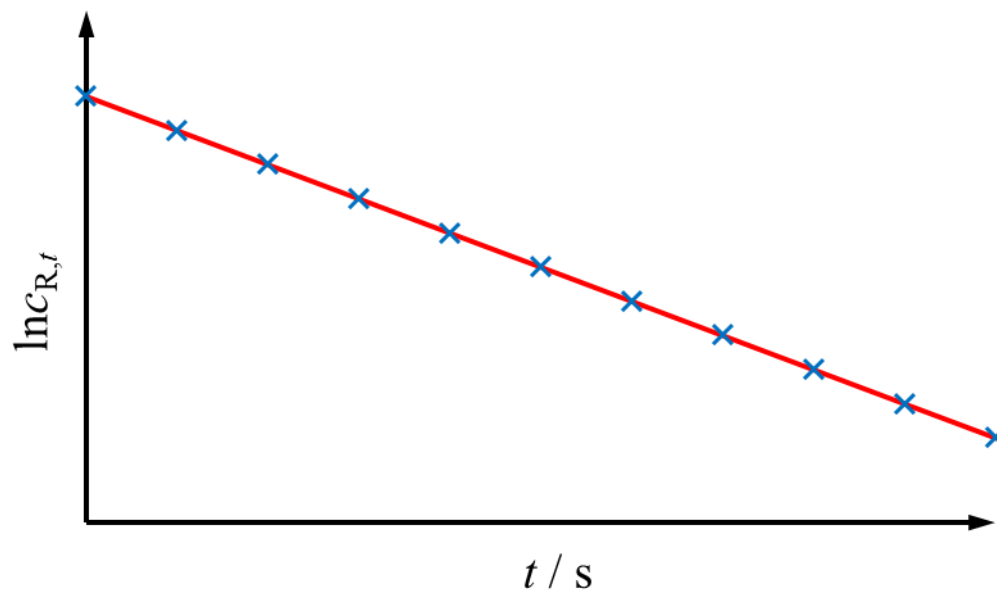
$$y = b + a \cdot x$$

$$y = \ln c_{R,t}$$

$$x = t$$

$$a = -|\nu_R|k$$

$$b = \ln c_{R,0}$$



Slika 10. Ovisnost prirodnog logaritma koncentracije reaktanta o vremenu.

Pretpostavka da je reakcija 2. reda

$$c_{R,t} = \frac{c_{R,0}}{1 + c_{R,0} |\nu_R| kt}$$

$$\frac{1}{c_{R,t}} = \frac{1}{c_{R,0}} + |\nu_R| kt$$

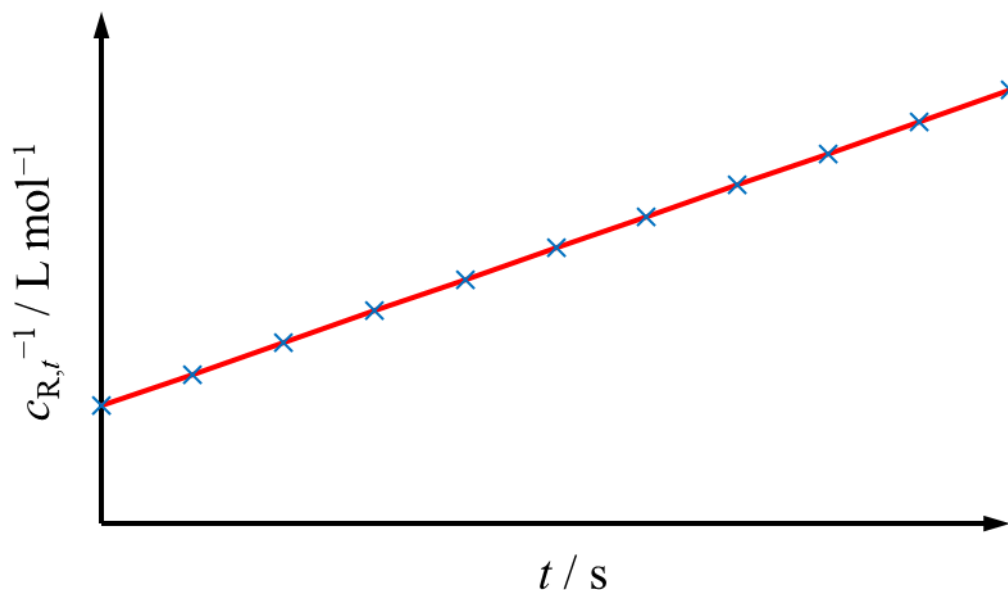
$$y = b + a \cdot x$$

$$y = \frac{1}{c_{R,t}} \quad x = t$$

$$a = |\nu_R| k$$

$$b = \frac{1}{c_{R,0}}$$

$$\text{mjerjenje } (t, c_{R,t}) \longrightarrow \left(t, \frac{1}{c_{R,t}} \right)$$



Slika 11. Ovisnost recipročne vrijednosti koncentracije reaktanta o vremenu.

REAKCIJSKI MEHANIZMI

– mehanizam reakcije je niz elementarnih procesa koji zajednički daju produkte reakcije

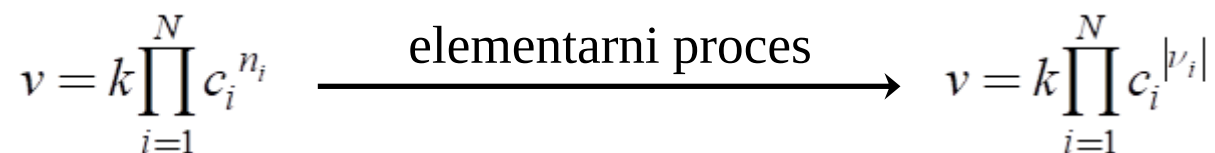
– ukupna reakcija:	$ v(R) R \rightarrow v(P) P$	molekularnost	brzina reakcije
elementarni procesi	$ v(R) R + A \rightarrow B + C$	$m = v(R) + 1$	v_1
	$B \rightarrow A + C$	$m = 1$	v_2
	$2 C \rightarrow v(P) P$	$m = 2$	v_3

molekularnost elementarnog procesa = broj molekula reaktanata koje sudjeluju u tom procesu

– najsporiji elementarni proces u mehanizmu određuje ukupnu brzinu reakcije

$v_3 > v_1 > v_2 \longrightarrow$ ukupna brzina je određena s v_2

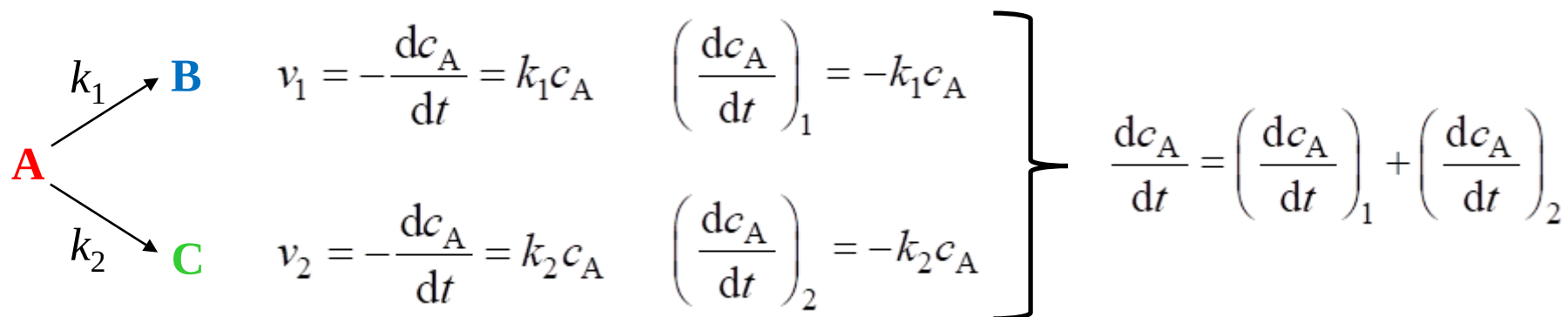
- za zakone brzina elementarnih procesa vrijedi da su parcijalni redovi sudionika reakcije jednaki apsolutnoj vrijednosti stehiometrijskih koeficijenata pojedinog sudionika



- u nastavku ćemo detaljnije razmotriti mehanizme:

- ❖ usporednih reakcija
- ❖ uzastupnih reakcija
- ❖ reverzibilnih reakcija
- ❖ reakcija s predravnotežom

Usporedne reakcije

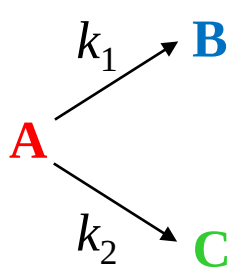


– ovisnost koncentracije reaktanta A o vremenu:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A - k_2 c_A \qquad \frac{dc_A}{dt} = -(k_1 + k_2) c_A \qquad k = k_1 + k_2$$

$$\int_{c_{A,0}}^{c_{A,t}} \frac{dc_A}{c_A} = \int_0^t -(k_1 + k_2) dt \qquad \ln \left(\frac{c_{A,t}}{c_{A,0}} \right) = -(k_1 + k_2) t \qquad \boxed{c_{A,t} = c_{A,0} e^{-(k_1 + k_2) t}}$$

– ovisnost koncentracije produkata B o vremenu:



– pretpostavka: $c_{A,0} \neq 0$ $c_{B,0} = 0$ $c_{C,0} = 0$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A$$

$$c_A = c_{A,0} e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_{A,0} e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$c_{B,t} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} c_{A,0} \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right]$$

$$\int_0^{c_{B,t}} dc_B = \int_0^t k_1 c_{A,0} e^{-(k_1+k_2)t} dt$$

– ovisnost koncentracije produkata C o vremenu:

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_A$$

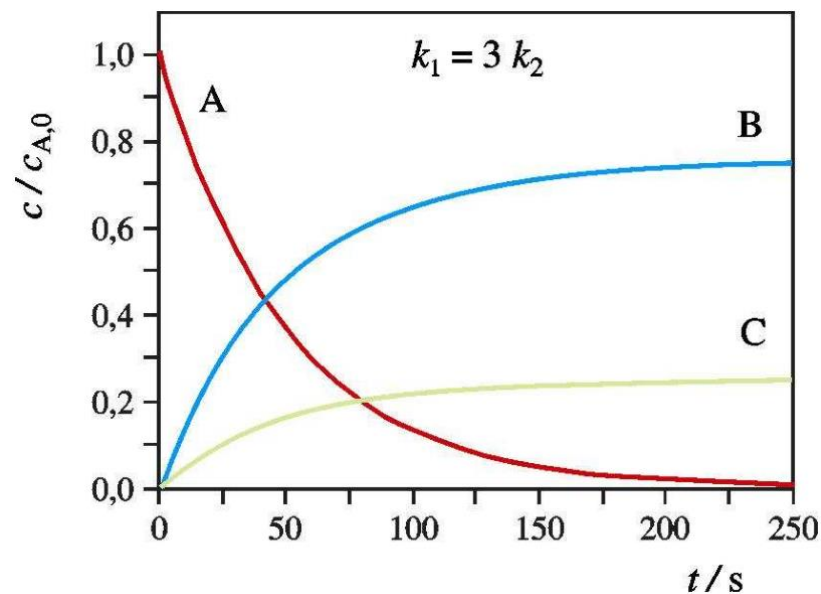
→ ... →

$$c_{C,t} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} c_{A,0} \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right]$$

$$c_{A,t} = c_{A,0} e^{-(k_1+k_2)t}$$

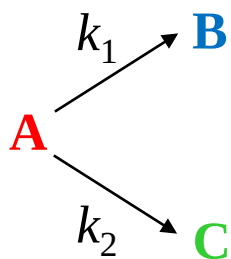
$$c_{B,t} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} c_{A,0} \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right]$$

$$c_{C,t} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} c_{A,0} \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right]$$



Slika 12. Ovisnost koncentracije reaktanta A te produkata B i C o vremenu za usporedne reakcije.

Kako eksperimentalno odrediti k_1 i k_2 ?



$$c_{A,t} = c_{A,0} e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$k = k_1 + k_2$$

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

– iz ovisnosti $c_{A,t}$ o t odredi se k

$$c_{B,t} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} c_{A,0} \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right]$$

$$\frac{c_{B,t}}{c_{C,t}} = \frac{k_1}{k_2} \quad \frac{c_{B,\infty}}{c_{C,\infty}} = \frac{k_1}{k_2} \quad k_2 = k_1 \frac{c_{C,\infty}}{c_{B,\infty}}$$

$$c_{C,t} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} c_{A,0} \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right]$$

$$k_1 + k_2 = k_1 + k_1 \frac{c_{C,\infty}}{c_{B,\infty}} = k_1 \frac{c_{B,\infty} + c_{C,\infty}}{c_{B,\infty}} = k$$

$$k_2 = \frac{c_{C,\infty}}{c_{B,\infty} + c_{C,\infty}} k$$

$$k_1 = \frac{c_{B,\infty}}{c_{B,\infty} + c_{C,\infty}} k$$

Uzastopne reakcije



– ovisnost koncentracije reaktanta A o vremenu: $\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = -k_1 c_{\text{A}}$ $c_{\text{A},t} = c_{\text{A},0} e^{-k_1 t}$

– ovisnost koncentracije međuprodukta B o vremenu:

$$\frac{dc_{\text{B}}}{dt} = k_1 c_{\text{A}} - k_2 c_{\text{B}} = k_1 c_{\text{A},0} e^{-k_1 t} - k_2 c_{\text{B}}$$

$$\frac{dc_{\text{B}}}{dt} + k_2 c_{\text{B}} = k_1 c_{\text{A},0} e^{-k_1 t}$$

$$e^{k_2 t} \frac{dc_{\text{B}}}{dt} + e^{k_2 t} k_2 c_{\text{B}} = e^{k_2 t} k_1 c_{\text{A},0} e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d}{dt} (c_{\text{B}} e^{k_2 t}) = k_1 c_{\text{A},0} e^{(k_2 - k_1)t}$$

$$\int_{c_{\text{B},0} e^{k_2 \cdot 0}}^{c_{\text{B},t} e^{k_2 t}} d(c_{\text{B}} e^{k_2 t}) = \int_{t=0}^t k_1 c_{\text{A},0} e^{(k_2 - k_1)t} dt$$

$$c_{\text{B},t} e^{k_2 t} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{\text{A},0} \left[e^{(k_2 - k_1)t} - 1 \right]$$

$$c_{\text{B},t} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{\text{A},0} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)$$



– ovisnost koncentracije produkta C o vremenu:

$$c_{\text{A},0} = c_{\text{A},t} + c_{\text{B},t} + c_{\text{C},t} \quad c_{\text{C},t} = c_{\text{A},0} - c_{\text{A},t} - c_{\text{B},t} \quad c_{\text{A},t} = c_{\text{A},0} e^{-k_1 t}$$

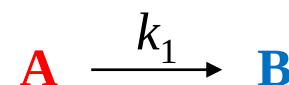
$$c_{\text{C},t} = c_{\text{A},0} - c_{\text{A},0} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{\text{A},0} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad c_{\text{B},t} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{\text{A},0} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

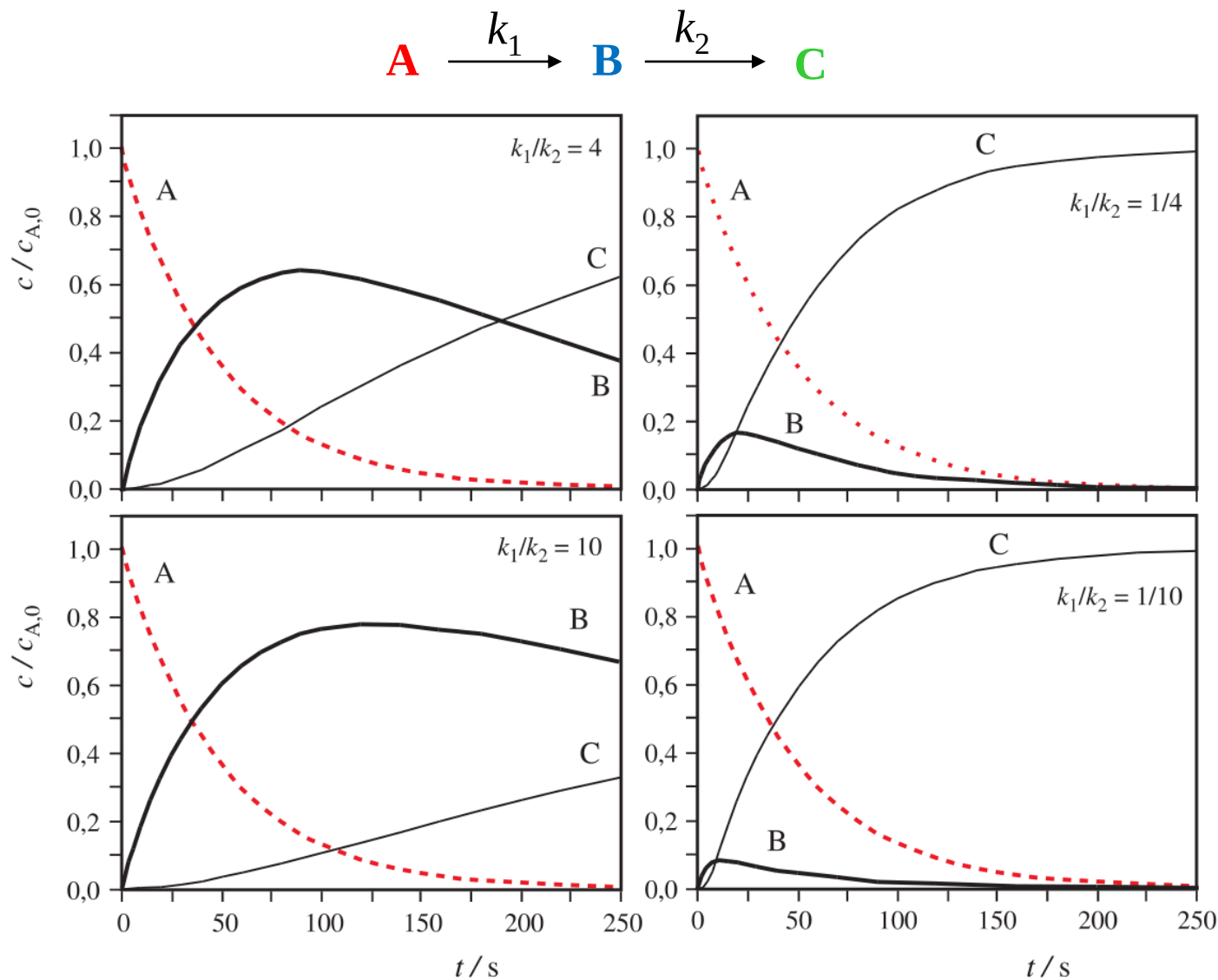
$$c_{\text{C},t} = c_{\text{A},0} \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]$$

– slučaj kada je $k_2 \gg k_1$:

$$c_{\text{C},t} = c_{\text{A},0} (1 - e^{-k_1 t}) \quad \longrightarrow$$

– elementarni proces koji određuje brzinu reakcije je:





Slika 13. Ovisnost koncentracije reaktanta A, međuprodukta B te produkata C o vremenu za uzastopne reakcije.

– aproksimacija ustaljenog stanja:



$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \approx 0$$

$$v = \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B$$

$$k_1 c_A \approx k_2 c_B$$

$$v = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_2} c_A$$

$$c_B \approx \frac{k_1}{k_2} c_A$$

$$v = k_1 c_A$$

– opet smo došli do zaključka da za $k_2 \gg k_1$ elementarni proces $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$ određuje brzinu reakcije

Reverzibilne reakcije



– ovisnost koncentracije reaktanta A o vremenu:

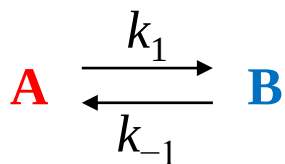
$$\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = -k_1 c_{\text{A}} + k_{-1} c_{\text{B}} \quad c_{\text{A},0} = c_{\text{A}} + c_{\text{B}} \quad c_{\text{B}} = c_{\text{A},0} - c_{\text{A}}$$

$$\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = -k_1 c_{\text{A}} - k_{-1} c_{\text{A}} + k_{-1} c_{\text{A},0} \quad \ln \frac{c_{\text{A},t} (k_1 + k_{-1}) - k_{-1} c_{\text{A},0}}{k_1 c_{\text{A},0}} = -(k_1 + k_{-1}) t$$

$$\int_{c_{\text{A},0}}^{c_{\text{A},t}} \frac{dc_{\text{A}}}{-c_{\text{A}} (k_1 + k_{-1}) + k_{-1} c_{\text{A},0}} = \int_0^t dt$$

$$-\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{-c_{\text{A},t} (k_1 + k_{-1}) + k_{-1} c_{\text{A},0}}{-c_{\text{A},0} (k_1 + k_{-1}) + k_{-1} c_{\text{A},0}} = t$$

$$c_{\text{A},t} = c_{\text{A},0} \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}}$$

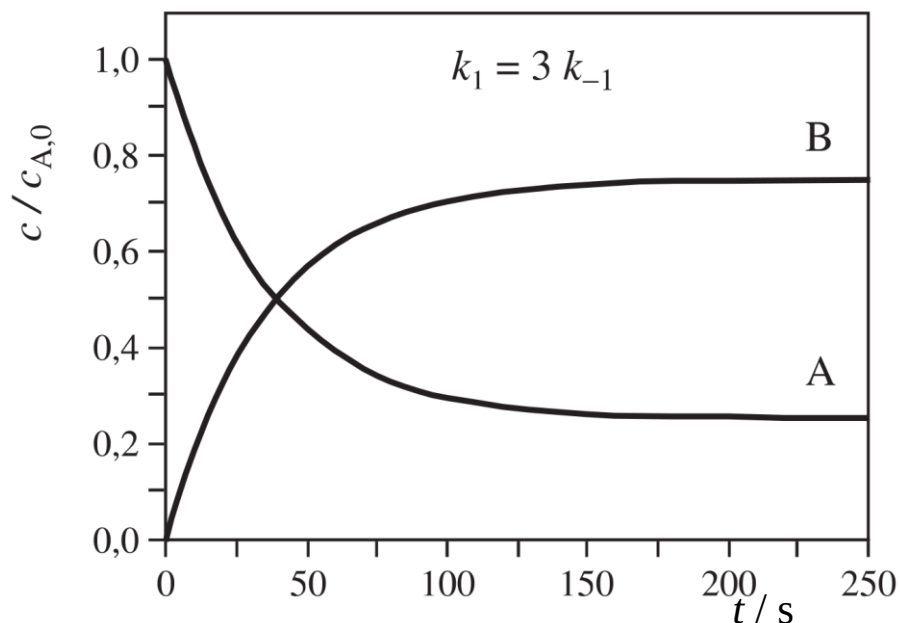


– ovisnost koncentracije produkta B o vremenu:

– pretpostavka: $c_{A,0} \neq 0$ $c_{B,0} = 0$ $c_B = c_{A,0} - c_A$

$$c_{A,t} = c_{A,0} \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}}$$

$$c_{B,t} = c_{A,0} \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \left[1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t} \right]$$



Slika 14. Ovisnost koncentracije reaktanta A i produkata C o vremenu za reverzibilne reakcije.



$$c_{\text{A},t} = c_{\text{A},0} \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}}$$

$$c_{\text{B},t} = c_{\text{A},0} \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \left[1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t} \right]$$

$$c_{\text{A,eq}} = c_{\text{A},0} \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}$$

$$c_{\text{B,eq}} = c_{\text{A},0} \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}}$$

$$K_c = \frac{c_{\text{B,eq}}}{c_{\text{A,eq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

K_c – koncentracijska konstanta ravnoteže

– drugi način razmišljanja:

$$v_1 = k_1 c_{\text{A},t}$$

$$v_{-1} = k_{-1} c_{\text{B},t}$$

– u stanju ravnoteže: $v_1 = v_{-1}$

$$k_1 c_{\text{A,eq}} = k_{-1} c_{\text{B,eq}}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_{\text{B,eq}}}{c_{\text{A,eq}}} = K_c$$

Reakcije s predravnotežom



$$v = \frac{dc_{\mathbf{P}}}{dt} = k_2 c_{\mathbf{C}}$$

$$\frac{dc_{\mathbf{C}}}{dt} = k_1 c_{\mathbf{A}} c_{\mathbf{B}} - k_{-1} c_{\mathbf{C}} - k_2 c_{\mathbf{C}}$$

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} c_{\mathbf{A}} c_{\mathbf{B}}$$

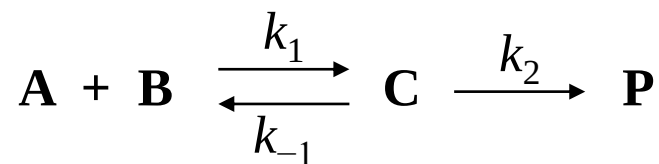
– aproksimacija ustaljenog stanja: $\frac{dc_{\mathbf{C}}}{dt} \approx 0$

$$v = k^{\backslash} c_{\mathbf{A}} c_{\mathbf{B}}$$

$$k_1 c_{\mathbf{A}} c_{\mathbf{B}} - c_{\mathbf{C}} (k_{-1} + k_2) \approx 0$$

$$k^{\backslash} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$$

$$c_{\mathbf{C}} \approx \frac{k_1 c_{\mathbf{A}} c_{\mathbf{B}}}{k_{-1} + k_2}$$

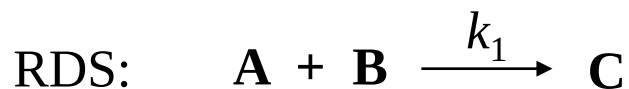


$$v = \frac{dc_P}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} c_A c_B$$

$$k_2 \gg k_{-1}$$

$$v = k_1 c_A c_B$$

spora predravnoteža



$$k_2 \ll k_{-1}$$

$$v = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 c_A c_B = K_c k_2 c_A c_B$$

brza predravnoteža



UTJECAJ TEMPERATURE NA BRZINU REAKCIJE

$$v(T) = k(T) \prod_{i=1}^N c_i^{n_i}$$

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$



Slika 15. Svante August Arrhenius
(1859. – 1927.).⁴

k – koeficijent brzine kemijske reakcije

A – predeksponencionalni faktor [ista kao od k]

E_a – energija aktivacije [J mol^{-1}]

R – opća plinska konstanta [$8,3145 \text{ J K mol}^{-1}$]

T – termodinamička temperatura [K]

$$v = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot \prod_{i=1}^N c_i^{n_i}$$

$$A > 0 \quad E_a > 0$$

$$T \uparrow \quad v \uparrow$$

⁴ <https://www.sciencephoto.com/media/223034/view/svante-arrhenius-swedish-chemist> (preuzeto: 18.1.2021.)

Kako eksperimentalno odrediti A i E_a ?

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\text{mjerjenje } (T, k) \longrightarrow \left(\frac{1}{T}, \ln k \right)$$

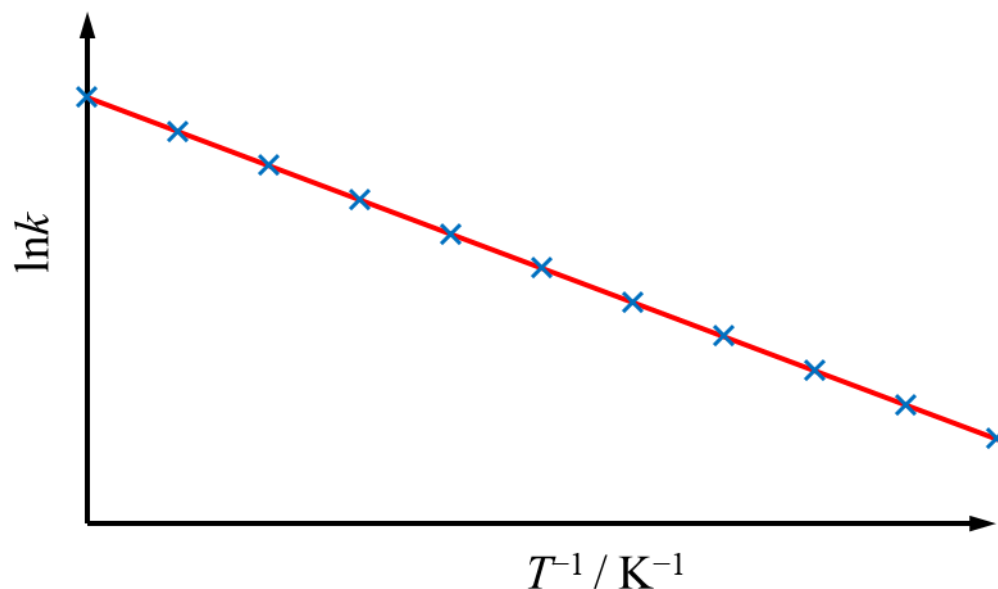
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$y = b + a \cdot x$$

$$y = \ln k \quad x = \frac{1}{T}$$

$$a = -\frac{E_a}{R} \quad E_a = -aR$$

$$b = \ln A \quad A = e^b$$



Slika 16. Ovisnost koeficijenta brzine reakcije o temperaturi.

Energija aktivacije (E_a)

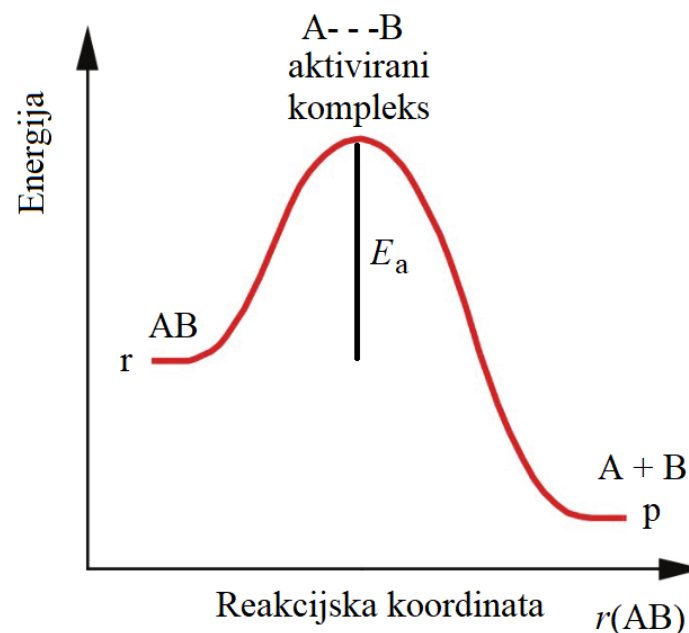
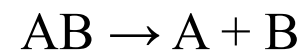
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = -\frac{E_a}{R}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k}{d(1/T)} \frac{d(1/T)}{dT} = \frac{d \ln k}{d(1/T)} \frac{-1}{T^2}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E_a}{R} \frac{-1}{T^2}$$

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$



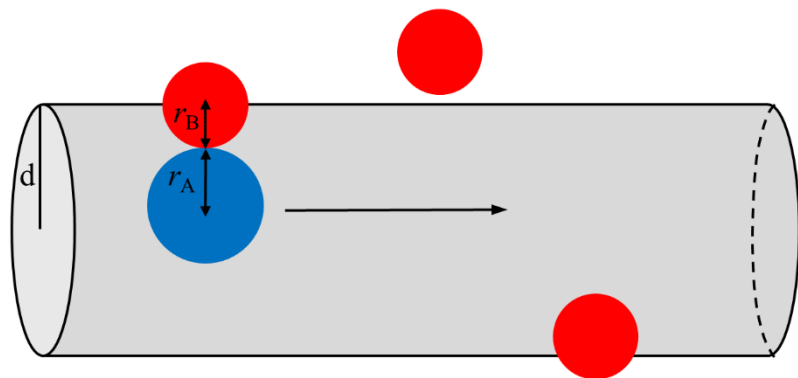
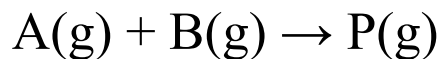
Slika 17. „Reakcijski profil”.

Arrheniusova energija aktivacije

TEORIJE BRZINA REAKCIJA

- glavni cilj teorija brzina reakcija je objasniti elementarne procese
- teorijama brzina reakcija moguće je za neku kemijsku reakciju predvidjeti:
 - ❖ koeficijent brzine reakcije
 - ❖ temperaturnu zavisnost koeficijenta brzine reakcije
- u nastavku ćemo detaljnije razmotriti sljedeće teorije brzina reakcija:
 - ❖ teoriju sudara
 - ❖ teoriju prijelaznog stanja

Teorija sudara



Slika 18. Sudarni cilindar.

– da bi došlo do reakcije reaktanti moraju imati:

- ❖ dovoljnu relativnu kinetičku energiju
- ❖ povoljnu orijentaciju

$$v = k c_A c_B$$

$$k = P \sigma_{AB} \bar{u}_r L e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}$$

k – koeficijent brzine kemijske reakcije
[L mol⁻¹ s⁻¹]

P – sterički faktor

σ_{AB} – sudarni presjek [m²]

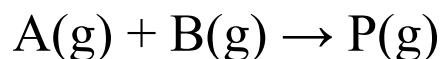
$\bar{u}_r$ – srednji iznos relativne brzine [m s⁻¹]

L – Avogadrova konstanta
[6,022×10²³ mol⁻¹]

ε_0 – energijski prag [J]

k_B – Boltzmannova konstanta
[1,3806×10⁻²³ J K⁻¹]

T – termodinamička temperatura [K]



$$k = P\sigma_{AB}\bar{u}_r L e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}$$

$$\sigma_{AB} = \pi d^2 = \pi(r_A + r_B)^2$$

d – srednji promjer [m]

r_A – polumjer čestice A [m]

r_B – polumjer čestice B [m]

$$\bar{u}_r = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

μ – reducirana masa [kg]

m_A – masa čestice A [kg]

m_B – masa čestice B [kg]

– Arrheniusova energija aktivacije:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

– energija aktivacije:

$$E_a = L\varepsilon_0 + \frac{1}{2}RT$$

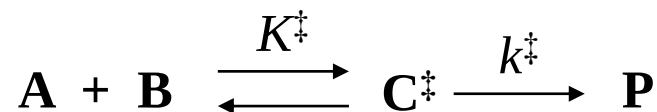
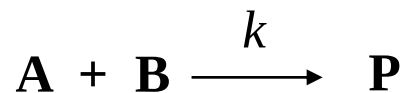
$$\varepsilon_0 = \left(E_a - \frac{1}{2}RT \right) / L$$

$$k = P\sigma_{AB}\bar{u}_r e^{1/2} L e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

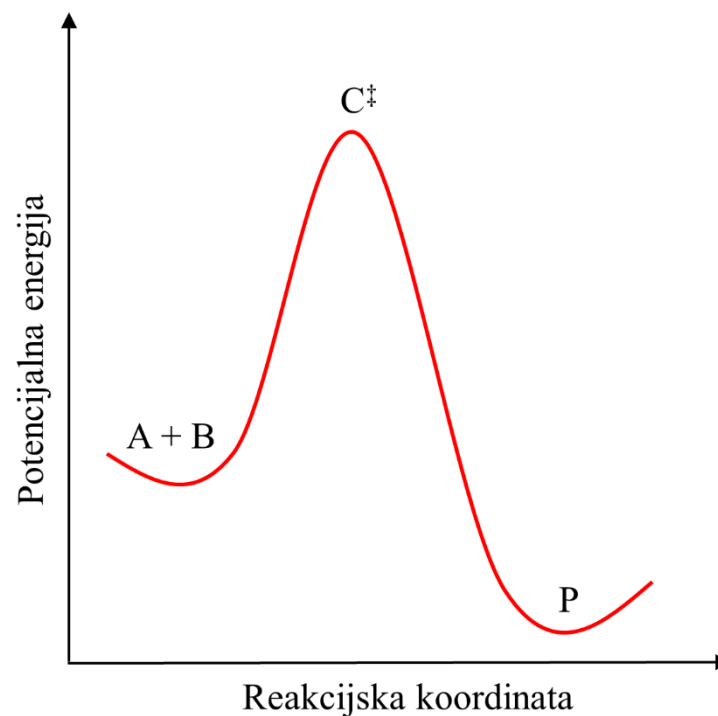
– predeksponencionalni faktor:

$$A = P\sigma_{AB} e^{1/2} L \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}}$$

Teorija prijelaznog stanja

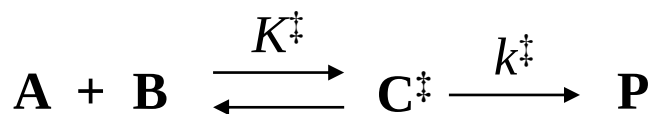


Slika 19. Henry Eyring
(1901. – 1981.).⁵



Slika 20. Reakcijski profil.

⁵ S. H. Heath, *J. Chem. Educ.* **62** (1985) 93-98.



– Eyringova jednačba:

$$v = \frac{dc_P}{dt} = k^\ddagger c_{C^\ddagger}$$

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$$

$$K^\ddagger = \frac{c_{C^\ddagger}}{c_A c_B} \quad c_{C^\ddagger} = K^\ddagger c_A c_B$$

$$v = k^\ddagger K^\ddagger c_A c_B$$

$$v = k c_A c_B$$

$$k = k^\ddagger K^\ddagger$$

k – koeficijent brzine kemijske reakcije
[L mol⁻¹ s⁻¹]

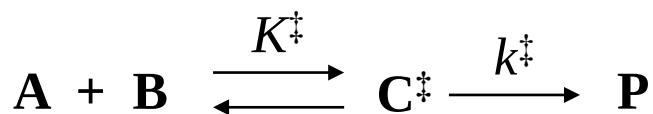
κ – transmisijski faktor

k_B – Boltzmannova konstanta
[1,3806×10⁻²³ J K⁻¹]

T – termodinamička temperatura [K]

h – Planckova konstanta
[6,626×10⁻³⁴ J s]

$K^\ddagger$ – koncentracijska konstanta ravnoteže
nastajanja aktiviranog kompleksa
[L mol⁻¹]



$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$$

– poznato iz termodinamike:

$$\Delta^\ddagger G^\ominus = -RT \ln K^\ddagger c^\ominus$$

$$\Delta^\ddagger G^\ominus = \Delta^\ddagger H^\ominus - T \Delta^\ddagger S^\ominus$$

$\Delta^\ddagger G^\ominus$ – standardna Gibbsova energija aktivacije
[J mol⁻¹]

$\Delta^\ddagger H^\ominus$ – standardna entalpija aktivacije
[J mol⁻¹]

$\Delta^\ddagger S^\ominus$ – standardna entropija aktivacije
[J K⁻¹ mol⁻¹]

$c^\ominus$ – standardna koncentracija [$c^\ominus = 1 \text{ mol L}^{-1}$]

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h c^\ominus} e^{\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}} e^{-\frac{\Delta^\ddagger H^\ominus}{RT}}$$

– Arrheniusova energija aktivacije:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

– energija aktivacije:

$$E_a = \Delta^\ddagger H^\ominus + RT$$

$$k = \kappa \frac{k_B T e}{h c^\ominus} e^{\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

– predeksponencionalni faktor:

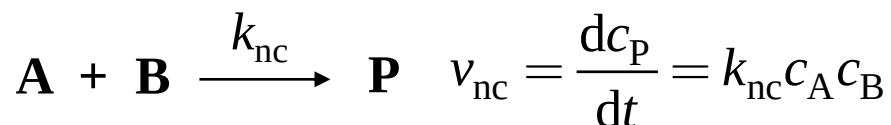
$$A = \kappa \frac{k_B T e}{h c^\ominus} e^{\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}}$$

KATALIZATORI I INHIBITORI

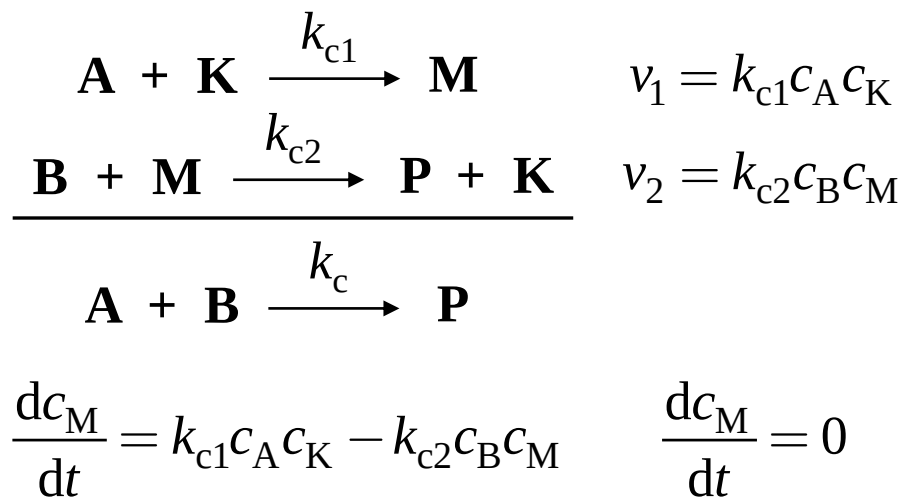
- katalizator je tvar koja ubrzava neku kemijsku reakciju i nakon koje ostaje nepromijenjena
- djelovanje katalizatora sastoji se u tome da on reagira s jednim od reaktanata stvarajući nestabilni međuprodukt, koji zatim reagira s drugim reaktantom pa ponovno nastaje katalizator
- katalizator mijenja mehanizam kojim se reakcija odvija i najčešće vodi reakciju mehanizmom koji ima manju energiju aktivacije
- s obzirom na agregacijsko stanje katalizatora, reaktanata i produkata razlikujemo:
 - ❖ homogenu katalizu
 - katalizator je u istom agregacijskom stanju kao reaktanti i produkti
 - ❖ heterogenu katalizu
 - katalizator nije u istom agregacijskom stanju kao reaktanti i produkti

Homogena kataliza

– bez katalizatora:



– s katalizatorom:

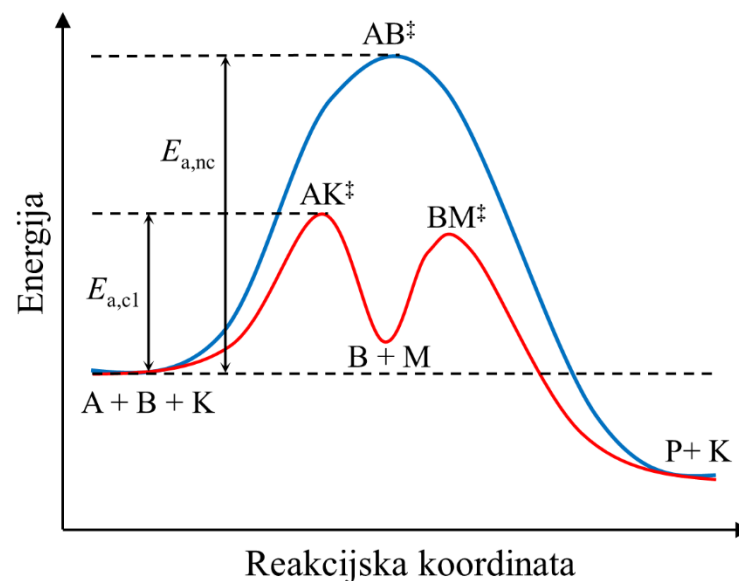


$$c_M = \frac{k_{c1} c_A c_K}{k_{c2} c_B}$$

$$v_2 = \frac{dc_P}{dt} = k_{c1} c_K c_A$$

$$\frac{v_2}{v_{nc}} = \frac{k_{c1} c_K c_A}{k_{nc} c_A c_B} = \frac{k_{c1}}{k_{nc}} \cdot \frac{c_K}{c_B} = \frac{c_K A_{c1}}{c_B A_{nc}} e^{\frac{-E_{a,c1} + E_{a,nc}}{RT}}$$

$$A_{nc} = A_{c1} \quad E_{a,nc} > E_{a,c1} \quad v_2 > v_{nc}$$



Slika 21. Energijski profil reakcije bez katalizatora i s katalizatorom.

KINETIKA ENZIMSKI KATALIZIRANIH REAKCIJA

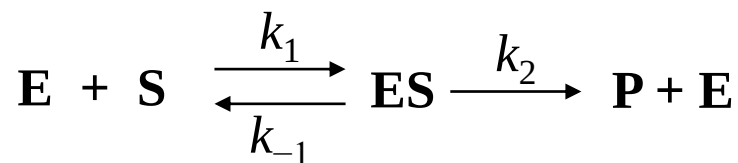
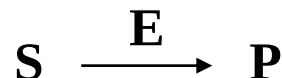
- enzimi su makromolekule, uglavnom proteini, koji djeluju kao biološki katalizatori
- enzimi su vrlo specifični pa kataliziraju samo jednu vrstu reakcije i djeluju samo na jednu vrstu supstrata



Slika 22. Leonor Michaelis
(1875. – 1949.).⁶



Slika 23. Maud Menten
(1879. – 1960.).⁷



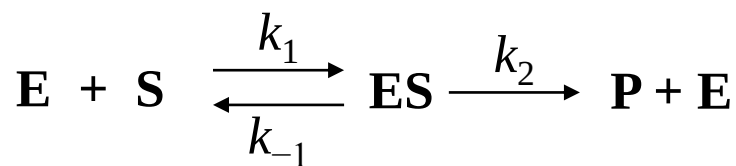
S – supstrat

E – enzim

ES – enzim-supstrat
kompleks

⁶ U. Deichmann, *Perspect. Biol. Med.* **55** (2012) 612-626.

⁷ J. R. Wright Jr., *Pediatr. Dev. Pathol.* **27** (2024) 107-122.



$$v = \frac{dc_P}{dt} = k_2 c_{ES}$$

$$\frac{dc_{ES}}{dt} = k_1 c_E c_S - k_{-1} c_{ES} - k_2 c_{ES} = 0$$

$$c_E = c_{E,0} - c_{ES}$$

$$k_1 (c_{E,0} - c_{ES}) c_S - k_{-1} c_{ES} - k_2 c_{ES} = 0$$

$$c_{ES} = \frac{k_1 c_{E,0} c_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_S}$$

$$v = \frac{k_1 k_2 c_{E,0} c_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_S} \bigg/ \frac{k_1}{k_1}$$

$$v = \frac{k_2 c_{E,0} c_S}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + c_S}$$

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad v_{\max} = k_2 c_{E,0}$$

$$v = \frac{v_{\max} c_S}{K_M + c_S}$$

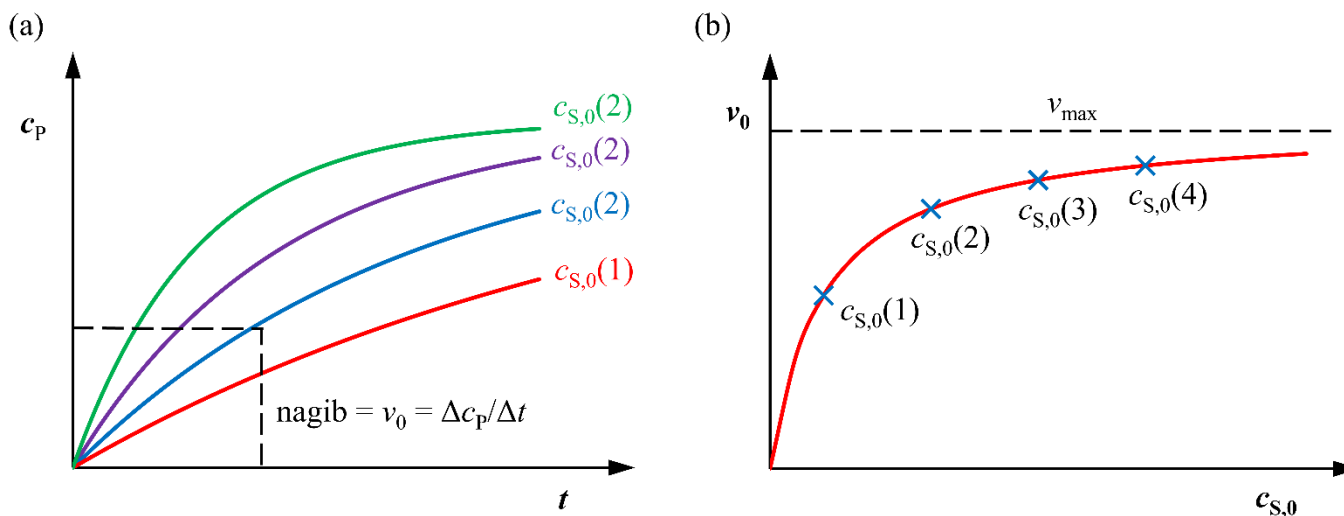
$$v_0 = \frac{v_{\max} c_{S,0}}{K_M + c_{S,0}}$$

$$\varepsilon = \frac{k_2}{K_M}$$

k_2 – katalitička konstanta (obrotni broj) [s^{-1}]

K_M – Michaelisova konstanta [mol dm^{-3}]

ε – katalitička efikasnost [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]



Slika 24. (a) Ovisnost koncentracije produkta dobivenog enzimskom katalizom o vremenu za različite početne koncentracije supstrata. (b) Ovisnost početne brzine enzimski katalizirane reakcije o početnoj koncentraciji supstrata.

$$\begin{aligned}
 v_0 &= \frac{v_{\max} c_{S,0}}{K_M + c_{S,0}} \\
 &\begin{cases}
 \nearrow c_{S,0} = K_M & v_0 = \frac{v_{\max}}{2} \\
 \rightarrow c_{S,0} \ll K_M & v_0 = \frac{v_{\max} c_{S,0}}{K_M} = k_{\text{obs}} c_{S,0} \quad k_{\text{obs}} = \frac{v_{\max}}{K_M} \quad \text{1. red} \\
 \searrow c_{S,0} \gg K_M & v_0 = k_2 c_{E,0} = v_{\max} \quad \text{0. red}
 \end{cases}
 \end{aligned}$$

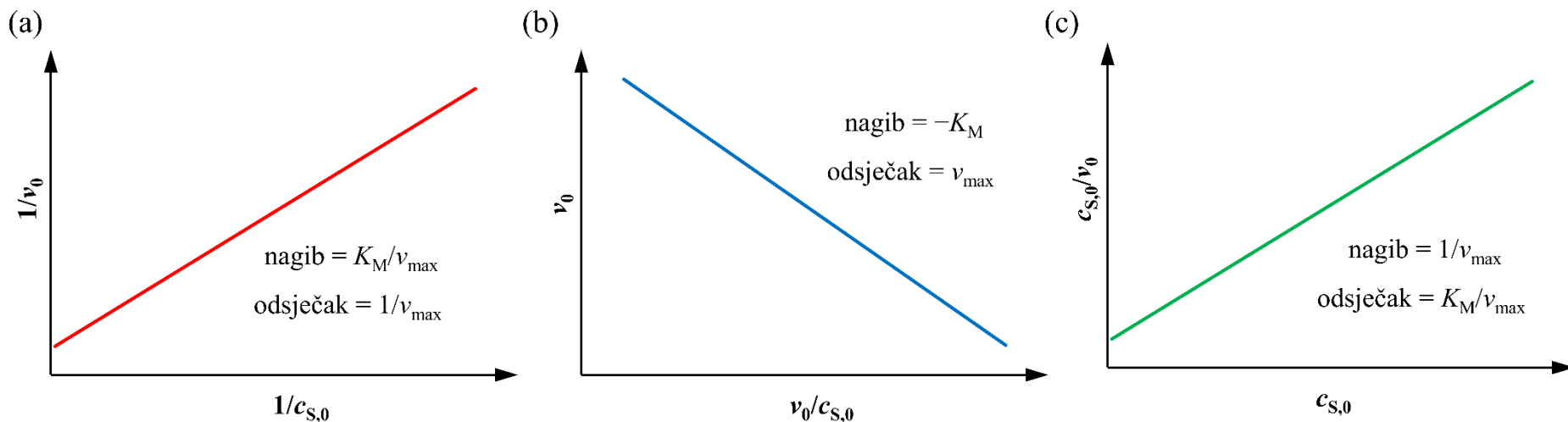
Kako eksperimentalno odrediti K_M i $v_{\max}$?

$$v_0 = \frac{v_{\max} c_{S,0}}{K_M + c_{S,0}}$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{c_{S,0}} + \frac{1}{v_{\max}}$$

$$v_0 = -K_M \frac{v_0}{c_{S,0}} + v_{\max}$$

$$\frac{c_{S,0}}{v_0} = \frac{1}{v_{\max}} c_{S,0} + \frac{K_M}{v_{\max}}$$



Slika 25. Određivanje K_M i $v_{\max}$ iz (a) Lineweaver-Burkove, (b) Eadie-Hofsteejeve i (c) Hanes-Woolfove linearizacije Michaelis-Menteničine jednadžbe.

LITERATURA

- ❖ P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 8. izd., Oxford University Press, Oxford, 2006. (22., 23., 24. i 25. poglavlje)
- ❖ I. N. Levine, *Physical Chemistry*, 6. izd., McGraw-Hill, New York, 2009. (16. i 22. poglavlje)
- ❖ T. Cvitaš, *Fizikalna kemija*, skripta (27. i 28. poglavlje)