

VII RAČUNSKE VEŽBE KINETIKA

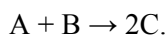
Kod brojnih procesa koji se koriste u pripremi vode za piće, kao što su taloženje kalcijum fosfata, kalcijum karbonata i magnezijum hidroksida ili oksidacija organskih jedinjenja ozonom i oksidacija gvožđa i mangana kiseonikom brzina hemijske reakcije je najznačajnija za efikasnost uklanjanja navedenih neželjenih sastojaka iz vode. Brzina hemijskih reakcija je od bitnog uticaja na kvalitet vode kada su u pitanju reakcije oksidacije i redukcije, rastvaranja i taloženja. Kinetika hemijskih procesa objašnjava zašto se reakcija kiseonika i vodonika ne odigrava spontano na atmosferskom pritisku i sobnoj temperaturi dok se u smešu gasova ne unese mala količina platine koja dovodi do eksplozivne reakcije nastanka vode prema reakciji: $\text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$. Brzina hemijske reakcije daje odgovor na pitanje zašto nema reakcije u sterilnom rastvoru amonijaka i kiseonika iako bi prema termodinamičkim proračunima, pod navedenim uslovim, amonijak trebao da pređe u nitrat.

Mehanizam, molekularnost i brzina hemijske reakcije

Hemijske reakcije u homogenim sistemima se odigravaju približavanjem molekula na dovoljno malo rastojanje kako bi stupili u hemijsku reakciju koja može dovesti do prenosa protona ili elektrona između molekula. Način interakcije između molekula se naziva mehanizam hemijske reakcije. Neće svi parovi molekula koji se nađu na potrebnom rastojanju stupiti u reakciju. Procenat uspešnih reakcija zavisi od niza faktora od kojih je najvažnija aktivaciona energija koja je potrebna za odigravanje reakcije.

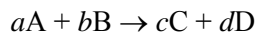
Hemijska reakcija $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 3\text{C}$ se odvija reakcijom 1 mola supstance A sa 2 mola supstance B da bi se dobila 3 mola supstance C. Ukupan broj molekula reaktanata koji učestvuje u reakciji se naziva molekularnost reakcije. Prema tome, molekularnost reakcije $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 3\text{C}$ je 3 (1 molekul reaktanta A plus 2 molekula reaktanta B). Izrazi monomolekularna, bimolekularna i trimolekularna reakcija se odnose na reakcije kod kojih je molekularnost 1, 2, odnosno 3.

Pojam brzine hemijske reakcije može se objasniti na primeru brzine kojom dolazi do promene koncentracije supstanci koje učestvuju u reakciji. Za analizu pojma brzine reakcije može se uzeti jednostavna reakcija:



Nemoguće je unapred znati promenu koncentracija supstanci A, B i C sa vremenom ($d[\text{A}]/dt$, $d[\text{B}]/dt$, $d[\text{C}]/dt$ i $d[\text{D}]/dt$) dok se ne izmeri eksperimentalno. Međutim, moguće je definisati odnose između promene koncentracija učesnika u reakciji. Ako se zna da je za 5 sekundi masa supstance A umanjena za $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, može se odrediti $d[\text{A}]/dt = -1 \cdot 10^{-3}$ mol/L·s (negativna vrednost ukazuje na to da se u hemijskoj reakciji troši supstanca A). Na osnovu stehiometrijskih odnosa može se zaključiti da promena koncentracije supstance B u rastvoru takođe mora biti $d[\text{B}]/dt = -1 \cdot 10^{-3}$ mol/L·s (jedan mol supstance B reaguje sa jednim molom supstance A). Za svaki mol supstance A i B koji se troši u reakciji, nastaje 2 mola supstance C, pa se može zaključiti da je promena mase supstance C, $d[\text{C}]/dt = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/L·s (pozitivna vrednost izraza $d[\text{C}]/dt$ ukazuje na to da u hemijskoj reakciji nastaje supstanca C).

Kod opšte hemijske reakcije:



brzina promene koncentracija supstanci koje učestvuju u toj reakciji, odnosno brzina hemijske reakcije, može se izraziti kao:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Ako se brzina promene koncentracije supstance A definiše kao:

$$r_A = \frac{d[A]}{dt}$$

slede relacije:

$$r_B = \frac{d[B]}{dt} = r_A \frac{b}{a}$$

$$r_C = \frac{d[C]}{dt} = -r_A \frac{c}{a}$$

$$r_D = \frac{d[D]}{dt} = -r_A \frac{d}{a}$$

Navedene relacije omogućavaju jednostavno određivanje promene koncentracija supstanci koje učestvuju u hemijskoj reakciji, jer je dovoljno odrediti brzinu promene za jednu supstancu dok se za izračunavanje ostalih brzine mogu koristiti navedene relacije.

Elementarne reakcije

Ako posmatramo hemijsku reakciju: $A + B \rightarrow$ produkti, onda se može zaključiti da je ovo bimolekularna reakcija u kojoj supstance A i B reaguju u stehiometrijskom odnosu 1:1. Brzina hemijske reakcije je proporcionalna koncentraciji svih reaktanata u reakciji, što se može iskazati na sledeći način:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k[A][B]$$

U ovom izrazu, k je konstanta proporcionalnosti (konstanta brzine hemijske reakcije) a predznak minus označava smanjenje koncentracije supstanci u rastvoru usled hemijske reakcije. Nisu navedene koncentracije proizvoda jer proizvodi reakcije ne utiču na brzinu ireverzibilne (nepovratne) hemijske reakcije (reakcije koja se odvija u smeru proizvoda reakcije). Koncentracije supstanci A i B su prikazane sa eksponentom 1, što ukazuje da je reakcija prvog reda u odnosu na supstancu A i prvog reda u odnosu na supstancu B, ukupno drugog reda. Red reakcije u odnosu na neku supstancu je jednak eksponentu uz koncentraciju te supstance koji ulazi u izraz za brzinu hemijske reakcije, a ukupan red reakcije je jednak zbiru eksponenata. Reakcije kod kojih je red reakcije jednak molekularnosti te reakcije nazivaju se elementarnim reakcijama i red reakcije se kod elementarnih reakcija za svaku supstancu može odrediti na osnovu stehiometrijskog koeficijenta. Ako eksperimentalna merenja koncentracije u reakciji pokažu da je brzina kojom dolazi do destrukcije supstance A duplo veća od brzine kojom nastaje supstancu B, može se pretpostaviti da stehiometrijski odnos za tu reakciju ima sledeći oblik:



Ova pretpostavka važi samo ako je u pitanju elementarna reakcija. Za reakcije koje nisu elementarne ne može se unapred definisati ovakav izraz. Za elementarnu reakciju se može napisati da je:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{2}k[A]^2$$

Većina hemijskih reakcija koje su od interesa za kvalitet prirodnih voda ili vode za piće su elementarne reakcije, što pojedostavljuje analizu ovih reakcija. Zato je definisanje izraza za brzinu hemijskih reakcija koje se odvijaju u vodenim sistemima relativno lako i pored toga što je ponekad potrebno uzeti u obzir nekoliko paralelnih reakcija. Kao primer, mogu se uzeti sledeće reakcije koje se odvijaju istovremeno:

Reakcija br.	Mehanizam	Konstanta brzine reakcije
1	$A + B \rightarrow C$	k_1
2	$C + A \rightarrow B$	k_2
3	$2C \rightarrow A$	k_3

Za svaku supstancu se može napisati izraz za brzinu promene koncentracije te supstance u svakoj od gore navedenih reakcija kao:

Reakcija br.	Brzina promene koncentracije		
	A	B	C
1	$-k_1[A][B]$	$-k_1[A][B]$	$+k_1[A][B]$
2	$-k_2[A][C]$	$+k_2[A][C]$	$-k_2[A][C]$
3	$+k_3[C]^2$	nema uticaja	$-k_3[C]^2$

Ukupna brzina promene koncentracije supstanci se dobija sabiranjem brzina promena u pojedinim reakcijama, pa se tako može izvesti da je:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] - k_2[A][C] + k_3[C]^2$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A][B] + k_2[A][C]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = +k_1[A][B] - k_2[A][C] - k_3[C]^2$$

Izrazi za brzinu hemijskih reakcija

Veliki broj hemijskih reakcija koje su od interesa za kvalitet vode se odvija po jednostavnim zakonima brzine hemijske reakcije koji su prikazani u ovom poglavlju.

Reakcije nultog reda

Reakcije nultog reda su reakcije kod kojih je zbir eksponenata uz koncentracije koje ulaze u izraz za brzinu hemijske reakcije jednak nuli, što se može izraziti kao:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_0[A]^0 = -k_0$$

Indeks 0 uz konstantu brzine hemijske reakcije se u prethodnom izrazu upotrebljava da bi se opisao red reakcije na koju se odnosi ta konstanta. Jedinica za k_0 je ista kao i jedinica za brzinu hemijske reakcije, masa/zapremina-vreme. Brzina reakcije nultog reda ne zavisi od koncentracije supstanci koje učestvuju u reakciji, tj., reakcije nultog reda se odigravaju sa konstatnom brzinom.

Integracijom prethodnog izraza se dobija:

$$[A] = [A]_0 - k_0 t$$

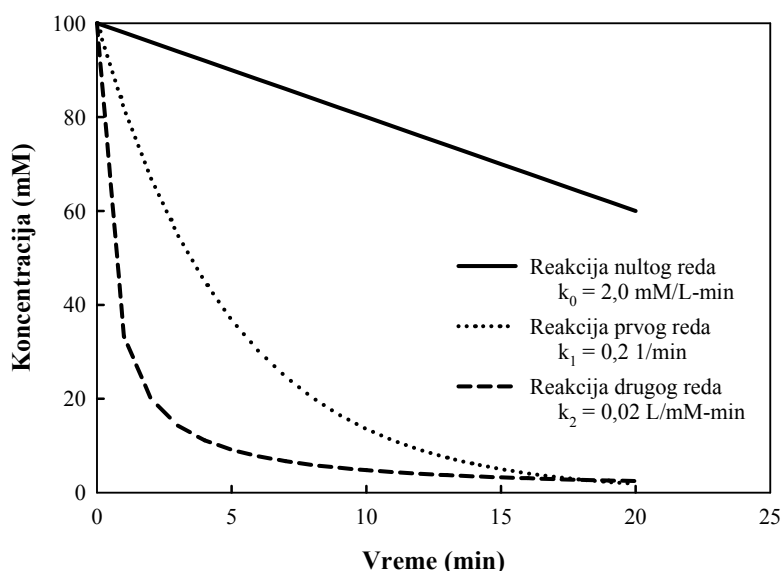
pri čemu $[A]_0$ predstavlja koncentraciju supstance A u rastvoru kada je $t = 0$. Koncentracija neke supstance koja se razlaže po reakciji nultog reda opada linearno sa vremenom kako je to prikazano na Slici 1.

Kako se brzine elementarnih reakcija definišu na osnovu stehiometrije reakcije, postavlja se pitanje kako je moguće da postoje hemijske reakcije nultog reda kada je poznato da bar jedan molekul neke supstance mora da učestvuje u toj reakciji. Odgovor na ovo pitanje treba potražiti u činjenici da reakcije nultog reda predstavljaju granične slučajeve znatno komplikovanijih izraza za brzinu hemijske reakcije. Za reakcije rastvaranje gasova u vodi, na primer, uobičajeni model za brzinu reakcije je:

$$\frac{d[A_{(aq)}]}{dt} = k_L a \left[\frac{P_A}{K_H} - [A_{(aq)}] \right]$$

gde $[A_{(aq)}]$ predstavlja koncentraciju u tečnoj fazi, k_L predstavlja koeficijent prenosa mase, a predstavlja kontaktnu površinu između gasa i vode po jedinici zapremine vode, P_A je parcijalni pritisak u gasnoj fazi a K_H je Henrijeva konstanta za posmatranu supstancu. U uslovima kada $[A_{(aq)}]$ ima malu vrednost (na početku procesa prenosa mase iz gasovito u tečno stanje), a kada je P_A konstanta (kada se na primer vrši prenos kiseonika iz vazduha u vodu pa je $P_A = 0.21$ atm), onda se gornji izraz može pojednostaviti kao:

$$\frac{d[A_{(aq)}]}{dt} = k_L a \frac{P_A}{K_H} = \text{konstanta}$$



Slika 1 Promena koncentracije u toku hemijske reakcije nultog, prvog i drugog reda

Drugi primer, kada se javljaju reakcije nultog reda, je vezan za bakteriološku razgradnju organskih jedinjenja, što se predstavlja hemijskom reakcijom koja se odvija po sledećem modelu:

$$\frac{d[S]}{dt} = \frac{k[S]}{K_s + [S]}$$

pri čemu [S] predstavlja koncentraciju organskog jedinjenja koje se razgrađuje a k i K_s su konstante proporcionalnosti za tu reakciju. U slučaju kada se biološka aktivnost odvija u prisustvu velike koncentracije organskih materija, kada je $K_s \ll [S]$, ovaj model se može uprostiti na sledeći način:

$$\frac{d[S]}{dt} = \frac{k[S]}{[S]} = k$$

što predstavlja izraz za reakciju nultog reda.

Reakcije prvog reda

Za razgradnju neke supstance koja se odvija po reakciji prvog reda se može napisati da je:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

pri čemu konstanta brzine hemijske reakcije prvog reda ima jedinice 1/vreme. Integracijom gornjeg izraza se dobija:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

Na osnovu prethodnog izraza se može zaključiti da koncentracija supstanci koje se razlažu u hemijskoj reakciji prvog reda opada eksponencijalno sa vremenom, kao što je to prikazano na Slici 1. Proces koji su vezani za kvalitet voda a odigravaju se po mehanizmu reakcija prvog reda su radioaktivni raspad i dezinfekcija mikroorganizama. Po Čikovom zakonu, promena broja mikroorganizama u rastvoru, N, koji je izložen konstantnoj koncentraciji dezinfekcionog sredstva se odvija po formuli: $dN/dt = -kN$.

ZADATAK 1.

Pesticid etilen di-bromid (skraćeno EDB a formalno 1,2-dibromometan BrH_2C-CH_2Br) može da reaguje sa vodom (hidrolizuje) i daje odgovarajuće alkohole. Konstanta brzine hidrolize je $6 \cdot 10^{-9}$ 1/s pri normalnim uslovima. Koliko je vreme polu-raspada ovog jedinjenja?

Za reakcije prvog reda je poznato da se odvijaju po sledećoj zakonitosti:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Ukoliko je tražena, krajnja koncentracija jednaka polovini početne koncentracije, onda:

$$0,5 \cdot [A]_0 = [A]_0 e^{-kt}$$

$$-kt = \ln(0,5)$$

$$t = \ln(0,5)/(-k)$$

$$t = \ln(0,5)/(-6 \cdot 10^{-9}) = 1,15 \cdot 10^8 \text{ s} = 3,7 \text{ godina}$$

Iz primera se može zaključiti da se pesticidi u rastvoru ne mogu efikasno ukloniti hidrolizom, već primenom proverenih fizičko-hemijskih procesa za prečišćavanje vode kao što su adsorpcija na aktivnom uglju, membranska filtracija ili oksidacija ozonom.

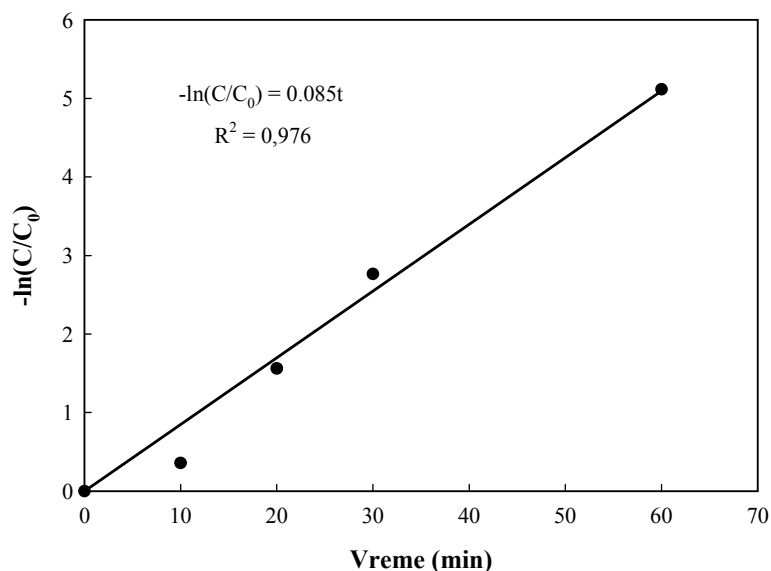
ZADATAK 2.

Eksperimentalno određivanje efikasnosti hlora za dezinfekciju koliformnih bakterija je utvrđeno merenjem koncentracije bakterija u rastvoru posle izlaganja konstantnoj dozi hlora. Rezultati merenja su prikazani u donjoj tabeli. Odrediti konstantu brzine hemijske reakcije uz pretpostavku da se može primeniti Čikov zakon (reakcija prvog reda).

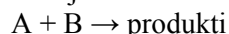
Vreme (min)	Procenat preživelih organizama	C/C_0	$-\ln(C/C_0)$
0	100	1,0	0,000
10	70	0,70	0,357
20	21	0,21	1,561
30	6,3	0,063	2,765
60	0,6	0,006	5,116

Iz integralnog oblika izraza za brzinu hemijske reakcije prvog reda, lako se izvodi relacija: $-\ln(C/C_0) = kt$.

Na narednoj slici je grafički prikazana relacija između $-\ln(C/C_0)$ i vremena na kojoj eksperimentalni podaci prate zakonitost reakcije prvog reda ($R^2 = 0,976$) i nagib prave linije koja predstavlja linearnu aproksimaciju podataka je 0,085. Konstanta brzine dezinfekcije organizama po Čikovom zakonu je 0,085 1/min.



Hemijske reakcije prvog reda se javljaju češće nego što se to pretpostavlja kada se razmatra molekularnost hemijskih reakcija. Ako se reakcija:



odvija u uslovima u kojima je koncentracija supstance B mnogo veća od koncentracije supstance A, tada je koncentracija supstance B konstantna. Ako je početna koncentracija supstance B u rastvoru 50 puta veća od koncentracije supstance A, po završetku ove reakcije (kada se supstanca A utroši u reakciji) u rastvoru ostaje 98% od početne koncentracije supstance B. Brzina hemijske reakcije se može definisati kao:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] = -k'[A]$$

Slično važi i za reakcije biološke razgradnje u prisustvu male koncentracije organske materije kada se model za brzinu razgradnje može uprostiti na sledeći način:

$$\frac{d[S]}{dt} = \frac{k[S]}{K_s + [S]} = \frac{k[S]}{K_s} = k'[S]$$

što je izraz za reakciju prvog reda.

Reakcije drugog reda

Hemijske reakcije drugog reda mogu imati dva različita oblika. Prvi oblik se javlja kada dva mola neke supstance reaguju međusobno. Hemijska reakcija se tada prikazuje kao: $2A \rightarrow \text{produkti}$. Izraz za brzinu hemijske reakcije definisan je kao:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2[A]^2$$

koji se integracijom svodi na:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Na slici 1 prikazan je primer promene koncentracije supstance koja se razgrađuje po reakciji drugog reda.

U analizi kvaliteta vode se dešava da reakcije drugog reda podrazumevaju učešće dve različite supstance. Reakcije tada imaju oblik: $A + B \rightarrow \text{produkti}$. Izraz za brzinu hemijske reakcije je:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2[A][B]$$

Ova diferencijalna jednačina ne može da se reši direktno jer sadrži dve zavisne promenljive, [A] i [B]. Eliminacija jedne od zavisnih promenljivih se vrši tako što se izrazi u funkciji druge zavisne promenljive koristeći stehiometriju hemijske reakcije koja je poznata na osnovu mehanizma reakcije.

Koncentracija supstance A koja se troši u toku reakcije je: $[A]_0 - [A]$

Koncentracija supstance B koja se troši u toku reakcije je: $[B]_0 - [B]$

Ako se hemijska reakcija između supstanci A i B odvija u stehiometrijskom odnosu 1:1, onda se može se napisati da je:

$$[A]_0 - [A] = [B]_0 - [B]$$

$$[B] = [A] + [B]_0 - [A]_0$$

Zamenom gornjeg izraza za [B] u diferencijalnu jednačinu se dobija:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2[A]([A] + [B]_0 - [A]_0)$$

$$\frac{d[A]}{[A]([A] + [B]_0 - [A]_0)} = -k_2 dt$$

Integracijom gornjeg izraza uz početni uslov da je $[A] = [A]_0$ i $[B] = [B]_0$ kada je $t = 0$, dobija se konačni izraz za koncentraciju supstance A u funkciji vremena i konstante brzine hemijske reakcije:

$$[A] = \frac{[B]_0 - [A]_0}{\frac{[B]_0}{[A]_0} e^{([B]_0 - [A]_0)k_2 t} - 1}$$

Prethodna analiza važi samo za reakciju u kojoj jedan mol supstance A reaguje sa jednim molom supstance B. Sličan pristup analizi brzine hemijske reakcije bi se primenio i u slučaju da je stehiometrijski odnos drugačiji.

ZADATAK 3.

Rastvoreni ozon (O_3) u vodi reaguje sa toluenom ($CH_3C_6H_5$) prema hemijskoj reakciji drugog reda sa konstantnom brzine hemijske reakcije $k_2 = 14 \text{ l/M}\cdot\text{s}$. Ako je početna koncentracija ozona 2 mg/L a toluena 10 mg/L , kolike će biti koncentracije ovih jedinjenja u rastvoru nakon 20 minuta?

Početne koncentracije ovih jedinjenja u rastvoru su:

$$[O_3]_0 = (2 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}) / (3 \cdot 16 \text{ g/mol}) = 4,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[T]_0 = (10 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}) / (7 \cdot 12 \text{ g/mol} + 8 \cdot 1 \text{ g/mol}) = 1,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Zamenom ovih vrednosti u jednačinu (3.2) (toluen je supstanca [A]) se za $t = 1200 \text{ s}$ dobija koncentracija toluena od $8,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ili $7,9 \text{ mg/L}$. Ako se za supstancu A zameni koncentracija ozona, onda se dobija vrednost za koncentraciju ozona od $1,87 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ili $0,9 \text{ mg/L}$.

Ako bi se reakcija odvijala u vremenu od 4400 sekundi, onda bi koncentracija ozona bila oko 1% početne koncentracije a koncentracija toluena bi se približila graničnoj vrednosti od $[T]_0 - [O_3]_0 = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ili oko $6,2 \text{ mg/L}$.

ZADATAK 4.

Izmerene koncentracije u toku razgradnje supstance A u rastvoru su prikazane u donjoj tabeli. Odrediti red hemijske reakcije i konstantu brzine razgradnje supstance A.

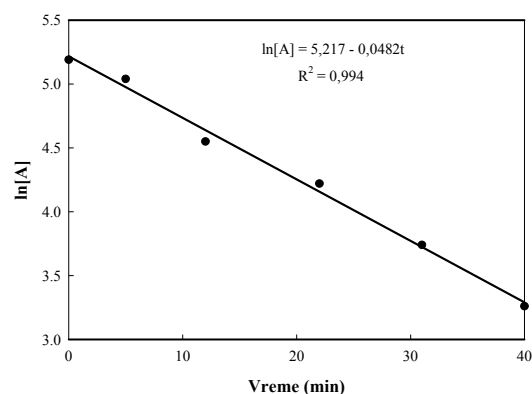
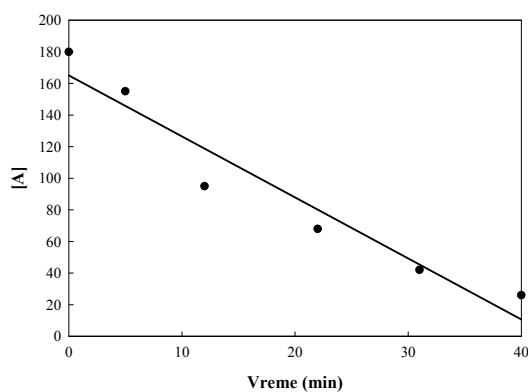
Vreme (min)	[A] mg/L	ln[A]	1/[A]
0	180	5.19	0.00556
5	155	5.04	0.00645
12	95	4.55	0.01053
22	68	4.22	0.01471
31	42	3.74	0.02381
40	26	3.26	0.03846

Ako se pretpostavi da je u pitanju reakcija nultog reda, eksperimentalni rezultati bi trebalo da slede zakonitost: $[A] = [A]_0 - kt$. Znači da bi tačke na grafiku zavisnosti koncentracije supstance A od vremena trebalo da daju pravu liniju sa nagibom koji je jednak konstanti brzine hemijske reakcije nultog reda (k_0).

Ako je u pitanju reakcija prvog reda, eksperimentalni rezultati bi trebalo da slede zakonitost: $[A] = [A]_0 e^{-kt}$. U linearnom obliku reakcija prvog reda je: $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$. Znači da bi podaci na grafikonu zavisnosti $\ln[A]$ od vremena trebalo da daju pravu liniju sa nagibom koji je jednak negativnoj vrednosti konstante brzine hemijske reakcije prvog reda ($-k_1$).

Ukoliko je u pitanju reakcija drugog reda, onda bi eksperimentalni rezultati trebalo da slede zakonitost: $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$. To znači da bi podaci na grafikonu zavisnosti $1/[A]$ od vremena trebalo da slede pravu liniju sa nagibom koji je jednak konstanti brzine za reakciju drugog reda (k_2).

Eksperimentalne vrednosti za odgovarajuću analizu date su u prethodnoj tabeli, a grafički prikaz je na slikama koje slede. Iz ovih grafika se vidi da je linearna zavisnost zadovoljena samo u funkciji $\ln[A]$ od vremena. Prema tome, podaci u gornjoj tabeli ukazuju na to da se razgradnja supstance A obavlja po reakciji prvog reda i da je konstanta brzine te reakcije jednaka 0,0482 1/min.



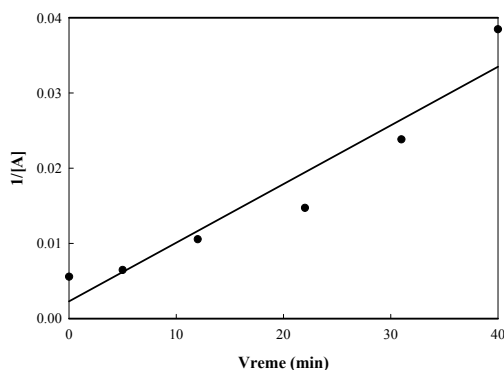
Reakcije n-tog reda

Reakcija n-tog reda u kojoj učestvuje samo jedan reaktant se može prikazati kao: $A \rightarrow$ produkti, pri čemu je brzina hemijske reakcije definisana kao:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_n[A]^n$$

Integracijom gornjeg izraza se dobija funkcija promene koncentracije supstance A u funkciji vremena i vrednosti konstante brzine hemijske reakcije:

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]_0^{n-1}} - \frac{1}{[A]^{n-1}} \right) = -kt$$



Uticaj temperature na brzinu hemijskih reakcija

Konstanta hemijske ravnoteže se menja sa promenom temperature a i brzine hemijskih reakcija se menjaju sa promenom temperature jer konstanta ravnoteže za povratne reakcije, predstavlja količnik konstanti brzina hemijskih reakcija u desno i u levo. Eksperimentalne analize hemijskih reakcija su pokazale da se brzina hemijskih reakcije povećava sa povećanjem temperature. Zavisnost konstante brzine reakcije od temperature je data Arenijusovom jednačinom:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

gde je:

A - predeksponencijalni faktor (karakteristična konstanta koja za svaku hemijsku reakciju ima odgovarajuću vrednost, ne zavisi od temperature i ima iste jedinice kao i konstanta brzine),

E_a -energija aktivacije koja ne zavisi od temperature [kcal/mol]

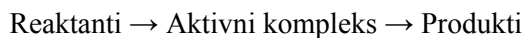
R -konstanta idealnog gasa [kcal/mol · K]

T - apsolutna temperatura [K]

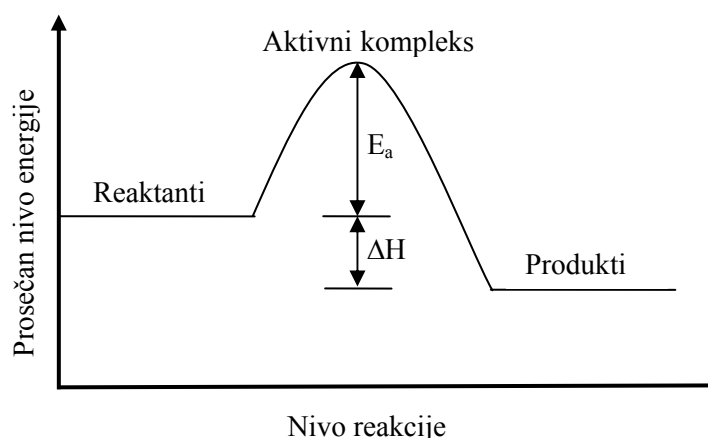
Logaritmovanjem Arenijusove jednačine se dobija:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}, \text{ što znači da } \ln k \text{ linearno zavisi od } 1/T.$$

Arenijusova jednačina se može objasniti kroz teoriju aktivnih tranzicionih kompleksa koja podrazumeva da se reakcija prevođenja reaktanata u produkte odvija preko nestabilnih kompleksa:



Slika 2 ilustruje promenu energije u sistemu pri odvijanju dvostepene reakcije. U ovom primeru se reakcija odvija uz ukupno oslobađanje energije ΔH . Da bi reakcija uopšte započela, da bi se formirali aktivni kompleksi, potrebno je dodati količinu energije koja je na slici 2 označena kao E_a , što predstavlja energiju aktivacije za reakciju u desno. Energija aktivacije, E_a , se oslobađa u procesu formiranja proizvoda zajedno sa ΔH . Ako se posmatra reakcija u levo potrebno je obezbediti ukupnu energiju u iznosu od $\Delta H + E_a$ da bi se od produkata došlo do reaktanata, pri čemu se iznos energije E_a oslobađa do završetka hemijske reakcije.



Slika 2 Promena energije u toku hemijske reakcije

ZADATAK 5.

Za hemijsku reakciju hidrolize pesticida EDB vrednost predeksponencijalnog faktora u Arenijusovom zakonu je $A = 10^{10,5}$ s a energije aktivacije $E_a = 25$ kcal/mol. Ako je vrednost konstante brzine hidrolize EDB na 25 °C, $k_{25} = 6 \cdot 10^{-9}$ 1/s, odrediti vreme poluraspada u podzemnoj vodi, ako je prosečna temperatura podzemne vode 10 °C. Zamenom zadatih vrednosti u jednačinu:

$$\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

se dobija:

$$\frac{k_{10}}{k_{25}} = e^{-\frac{25 \text{ kcal/mol}}{1,99 \times 10^{-3} \text{ kcal/mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{1}{(10 + 273,15)\text{K}} - \frac{1}{(25 + 273,15)\text{K}} \right)}$$

odnosno: $k_{10} = 6,4 \cdot 10^{-10}$ 1/s. Koristeći izraz za vreme poluraspada $t = \ln(0,5)/(-k_{10})$, koji je već izveden (u 1. zadatku), dobija se vreme poluraspada na temperaturi od 10 °C od 34,6 godina. Kroz ovaj primer se vidi zašto se u prirodi nalaze značajne koncentracija pesticida koji su odavno zabranjeni ili su prestali da se upotrebljavaju.