

Ravnotežne reakcije i „zakon o djelovanju masa“

Prije 160 godina

Dok je u Americi bjesnio građanski rat, a u Europi se počelo točiti Heineken pivo, dva norveška znanstvenika, **Cato Maximilian Guldberg i Peter Waage**, započela su istraživanja o kemijskim reakcijama koja su okrunjena *Zakonom o djelovanju masa*.

Konstanta ravnoteže i „zakon o djelovanju masa“

Za neku opću reverzibilnu reakciju $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ u ravnoteži vrijedi $v_1 = v_2$, odnosno $k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$, odnosno:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Pri čemu je v_1 brzina kemijske reakcije u desno, v_2 brzina kemijske reakcije u lijevo, a K je konstanta ravnoteže. Sažeto, u dinamičkoj ravnoteži brzina kemijske reakcije u desno je jednaka brzini kemijske reakcije u lijevo.

Zakon brzine kemijske reakcije (rate law)

Za neku opću reakciju $aA + bB \rightarrow cC + dD$ često vrijedi $v = k[A]^m[B]^n$. Eksponenti m i n se određuju eksperimentalno i mogu, ali ne moraju biti jednaki stehiometrijskim koeficijentima a i b . Izraz za brzinu kemijske reakcije može biti i složeniji. U svakom slučaju, zakon brzine kemijske reakcije se određuje eksperimentalno.

Kako molim?

Kako to da su u prvom slučaju eksponenti stehiometrijski koeficijenti, a u drugom eksperimentalno utvrđeni brojevi? Zakon o djelovanju masa vrijedi za svaku **elementarnu** reakciju, odnosno za svaku reakciju čija je kinetika takva da su eksponenti jednaki stehiometrijskim koeficijentima. **Elementarna reakcija je reakcija koja se odvija u jednom koraku.** Zakon o djelovanju masa nije univerzalno primjenjiv.

Model kemijske reakcije

Zamislimo neku jednostavnu reverzibilnu reakciju koja se odvija u dva koraka. U prvom koraku molekula reaktanta A prelazi u molekulu međuproizvoda (intermedijera) M . Povratno, molekula M prelazi u molekulu A . U drugom koraku molekula reaktanta A reagira s molekulom međuproizvoda M i nastaje molekula produkta B . Povratno, molekula B se raspada na molekulu A i molekulu M .

Korak	zakon brzine kemijske reakcije
1. $A \rightleftharpoons M$	$v_1 = k_{11}[A] - k_{12}[M]$
2. $A + M \rightleftharpoons B$	$v_2 = k_{21}[A][M] - k_{22}[B]$
sumarno: $2A \rightleftharpoons B$	$v = f([A], [B], [C])$

U prvom koraku brzina kemijske reakcije u desno je $v_{\text{desno}} = k_{11}[A]$, a u lijevo $v_{\text{lijevo}} = k_{12}[M]$. Ukupna brzina kemijske reakcije prvog koraka je $v_1 = k_{11}[A] - k_{12}[M]$.

U drugom koraku brzina kemijske reakcije u desno je $v_{\text{desno}} = k_{21}[A][M]$, a u lijevo $v_{\text{lijevo}} = k_{22}[B]$. Ukupna brzina kemijske drugog koraka je $v_2 = k_{21}[A][M] - k_{22}[B]$.

Prema **definiciji**, brzina kemijske reakcije za neku reakciju $aA + bB \rightarrow cC + dD$ je:

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

Ako kombiniramo izraze za brzinu kemijskih reakcija (brzina po definiciji i zakon brzine kemijske reakcije) možemo postaviti diferencijalne jednadžbe koje opisuju promjenu koncentracije sudionika reakcije s vremenom. U našem slučaju stehiometrijski koeficijenti u prvom i drugom koraku su jednaki 1.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{11}[A] + k_{12}[M] - k_{21}[A][M] + k_{22}[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{21}[A][M] - k_{22}[B]$$

$$\frac{d[M]}{dt} = k_{11}[A] - k_{12}[M] - k_{21}[A][M] + k_{22}[B]$$

Iako za ovu reakciju u pravilu ne vrijedi jednakost $k_1[A]^2 = k_2[B]$, vrijedi izraz za konstantu ravnoteže:

$$K = \frac{[B]}{[A]^2} \text{ pri čemu u pravilu } K \neq \frac{k_1}{k_2}$$

U stanju dinamičke ravnoteže, koncentracija svih sudionika reakcije je stalna, tj. ne mijenja s vremenom. Brzine kemijskih reakcija u desno i u lijevo su jednake u svakom koraku. Za prvi korak vrijedi:

$$k_{11}[A] = k_{12}[M]$$

Za drugi korak vrijedi:

$$k_{21}[A][M] = k_{22}[B]$$

Ako iz jednadžbe za prvi korak izlučimo $[M]$ i uvrstimo u jednadžbu za drugi korak, dobivamo:

$$k_{21}[A] \frac{k_{11}[A]}{k_{12}} = k_{22}[B]$$

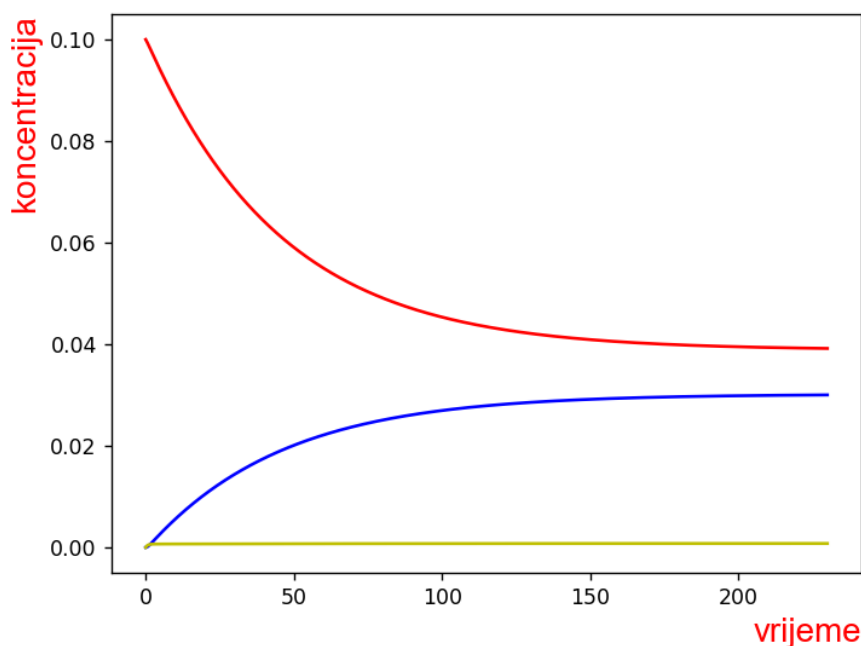
i konačno:

$$\frac{k_{11}k_{21}}{k_{12}k_{22}} = K = \frac{[B]}{[A]^2}$$

Vidimo da smo kombiniranjem konstanti brzine kemijskih reakcija za oba koraka dobili izraz za konstantu ravnoteže.

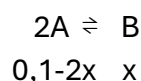
Konstrukcija koncentracijskih krivulja

Kako bi dobili koncentracijske krivulje, moramo riješiti sustav diferencijalnih jednadžbi. Diferencijalne jednadžbe možemo riješiti numerički pomoću računalnog programa. Recimo da su konstante za našu zamišljenu reakciju: $k_{11} = 0.01$, $k_{12} = 0.5$, $k_{21} = 10$, $k_{22} = 0.01$. Početna koncentracija reaktanta A neka je 0.1. Zbog jednostavnosti prikaza, jedinice nećemo navoditi. Konstante su odabrane kako bi grafički prikaz bio ilustrativan te da kako bi koncentracije međuproizvoda bile male i praktički konstantne u odnosu na koncentracije reaktanata i produkata. Model dopušta slobodu odabira konstanti.



Slika 1

Na slici 1 je prikazano rješenje diferencijalnih jednadžbi za odabrane konstante. Crvena linija predstavlja koncentraciju A, plava koncentraciju B, a žuta koncentraciju M. Ravnotežne koncentracije za ovaj slučaj iznose: $[A] = 0,039$, $[B] = 0,030$ i $[M] = 0,001$. Koristeći izraz za konstantu ravnoteže dobivamo da je konstanta ravnoteže 20. Ako izračunamo ravnotežne koncentracije koristeći bilancu (stehiometriju) tvari:



rješavanjem jednadžbe

$$K = \frac{[B]}{[A]^2} = \frac{x}{(0,1 - 2x)^2} = 20$$

dobijemo „isti rezultat“. Ako koristimo više decimalnih mjesta, rezultati se razlikuju zbog prisutnosti male količine međuproizvoda u ravnotežnoj smjesi.

Program u Pythonu (PyCharm)

Napomena: umjesto slova M za međuproizvod korišteno je slovo Q

```
import matplotlib.pyplot as plt
ca=0.1;cb=0;cq=0
t=0; dt=0.01
k11=0.01; k12=0.5; k21=10; k22=0.01
T=[t]; x=[ca]; y=[cb]; z=[cq]
for i in range(23000):
    dca=(-k11*ca+k12*cq-k21*ca*cq+k22*cb)*dt
    dcb=(k21*cq*ca-k22*cb)*dt
    dcq=(k11*ca-k12*cq-k21*ca*cq+k22*cb)*dt
    ca=ca+dca; cb=cb+dcb; cq=cq+dcq
    t=t+dt
    T.append(t); x.append(ca); y.append(cb); z.append(cq)
plt.plot(T,x,color='r'); plt.plot(T,y,color='b'); plt.plot(T,z,color='y')
font = {'family':'arial','color':'red','size':16}
plt.xlabel("vrijeme", loc='right', fontdict=font)
plt.ylabel("koncentracija", loc='top', fontdict=font)
print(ca,cb,cq)
plt.show()
```

Neuspješni pokušaj pojednostavljenja

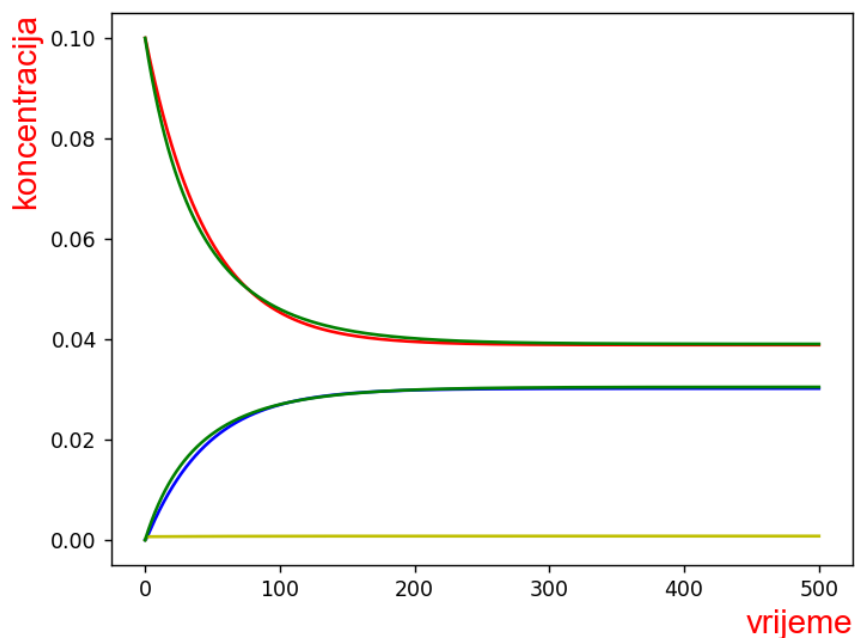
Vidjeli smo u prethodnom primjeru da ravnotežne koncentracije možemo dobiti rješavanjem diferencijalnih jednadžbi ili primjenom bilance tvari (stehiometrija). Ako je koncentracija međuproizvoda zanemariva, rezultati će se podudarati. Pitanje je, postoji li mogućnost da se konstruira koncentracijska krivulja ako pretpostavimo da se naša zamišljena složena reakcija $2A \rightleftharpoons B$ ponaša kao elementarna. Tada bi vrijedilo:

$$k_1[A]^2 = k_2[B] \text{ i } K = \frac{k_1}{k_2}$$

Diferencijalne jednadžbe koje bi opisale ovaj slučaj su:

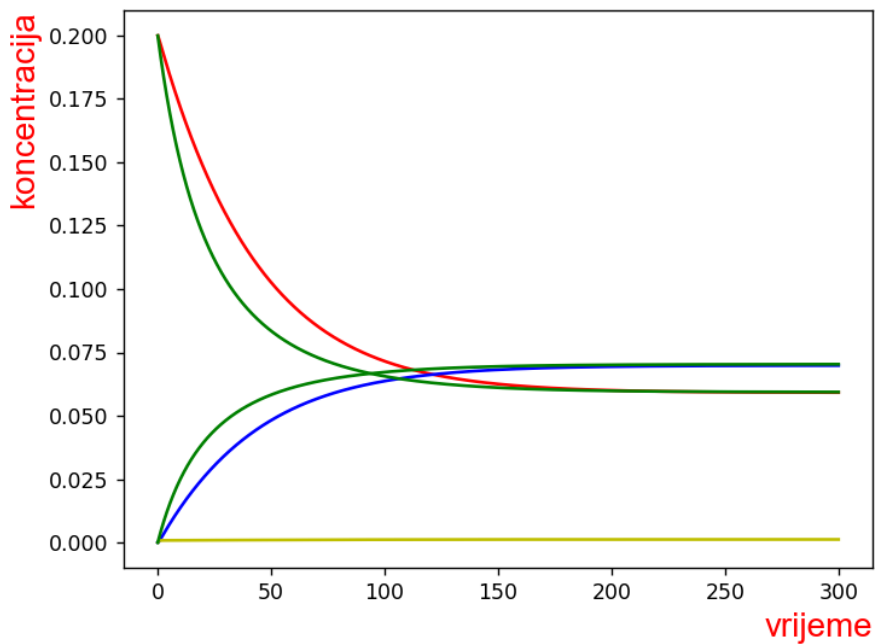
$$\frac{d[A]}{dt} = -2k_1[A]^2 + 2k_2[B]$$
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[B] = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt}$$

Ako su svi parametri isti kao i u prethodnom slučaju, podešavanjem konstanti brzine kemijske reakcije tako da se krivulja dobro „poklopi“ s pravom krivuljom, uz uvjet da konstanta ravnoteže bude 20, dobije se krivulja prikazana na slici 2.

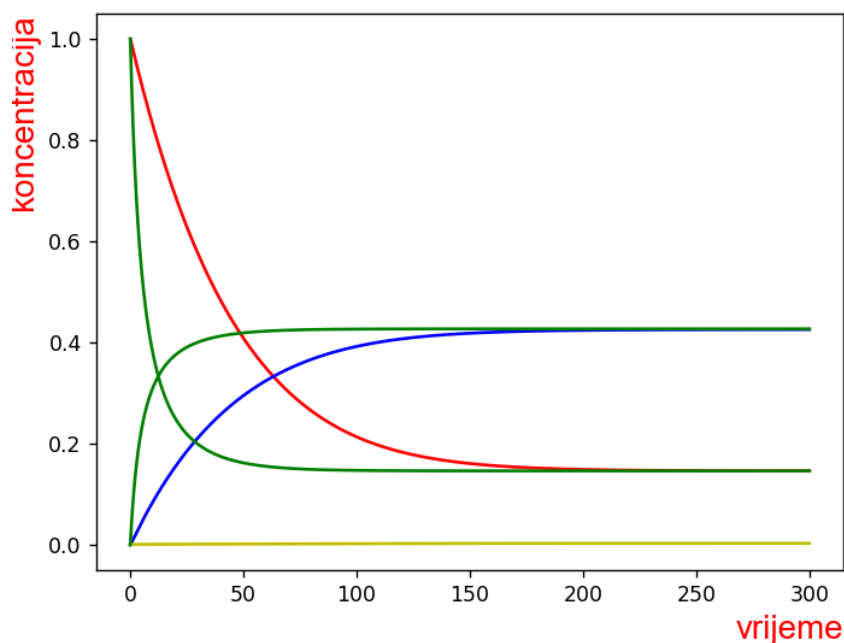


Slika 2

Zelene linije prikazuju koncentracije A i B uz pretpostavku da se reakcija ponaša kao elementarna. Da bi se dobilo ovako dobro slaganje konstante su $k_1 = 0.086$ i $k_2 = 0.0043$. A što se događa ako promijenimo početnu koncentraciju? Recimo, umjesto 0,1 neka bude 0,2 (slika 3) ili umjesto 0,2 neka bude 1 (slika 4).



Slika 3



Slika 4

Izgled zelenih krivulja, tj. odstupanje od stvarne kinetike se povećava povećanjem koncentracije. To znači da se naša reakcija sigurno ne ponaša kao elementarna. Zašto? Zato što je naša reakcija složena, a ne elementarna. Velika većina kemijskih reakcija na svijetu su složene, a ne elementarne.

Uspješni pokušaj pojednostavljenja

Na slikama 1, 2, 3 i 4 vidi se da je krivulja koncentracije međuproizvoda ravna te da su vrijednosti koncentracija blizu 0. To znači da je promjena koncentracije međuproizvoda M s vremenom praktički jednaka 0. Možemo pisati:

$$\frac{d[M]}{dt} = k_{11}[A] - k_{12}[M] - k_{21}[A][M] + k_{22}[B] = 0$$

Odnosno:

$$[M] = \frac{k_{11}[A] + k_{22}[B]}{k_{12} - k_{21}}$$

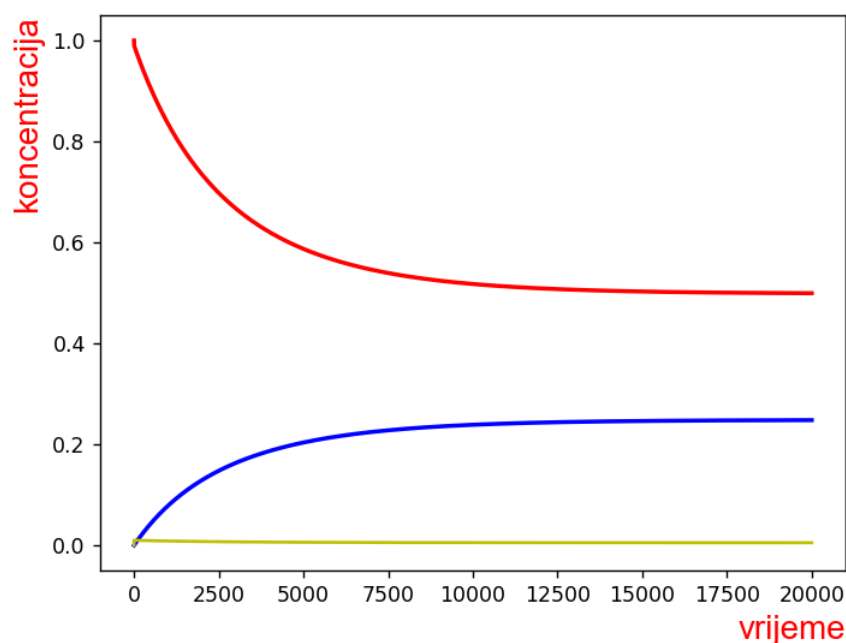
Ako dobiveni izraz uvrstimo u jednadžbu za promjenu koncentracije produkta B s vremenom dobivamo:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{21}[A] \frac{k_{11}[A] + k_{22}[B]}{k_{12} - k_{21}} - k_{22}[B]$$

Odnosno:

$$v = \frac{d[B]}{dt} = \frac{k_{21}k_{11}[A]^2}{k_{12} + k_{21}} + \frac{k_{21}k_{22}}{k_{12} + k_{21}}[A][B] - k_{22}[B]$$

Pri čemu je v brzina kemijske reakcije $2A \rightleftharpoons B$. Vidimo da ovakav izraz ne odgovara izrazu koji bi opisivao elementarnu reakciju $v = k_1[A]^2 - [B]$ i zato nismo uspjeli dobiti krivulju koja bi odgovarala stvarnoj kinetici. Do sada smo se igrali s konstantama: $k_{11} = 0.01$, $k_{12} = 0.5$, $k_{21} = 10$, $k_{22} = 0.01$. Isprobajmo što će se dogoditi ako te konstante promijenimo u: $k_{11} = 1$, $k_{12} = 100$, $k_{21} = 0.01$, $k_{22} = 0.0001$, a početna koncentracija A neka bude $[A] = 1$. Rješenje tog slučaja je prikazano slikom 5.



Slika 5

Ako nove konstante uvrstimo u izraz za brzinu reakcije $2A \rightleftharpoons B$:

$$v = \frac{k_{21}k_{11}[A]^2}{k_{12} + k_{21}} + \frac{k_{21}k_{22}}{k_{12} + k_{21}}[A][B] - k_{22}[B]$$

$$v = \frac{0,01 \cdot 1[A]^2}{100 + 0,01} + \frac{0,01 \cdot 0,0001}{100 + 0,01}[A][B] - 0,0001[B]$$

$$v = 10^{-4}[A]^2 + 10^{-8}[A][B] - 10^{-4}[B]$$

Vidimo da je koeficijent ispred $[A][B]$ 10000 puta manji od ostalih koeficijenata. Fizičari bi rekli da ga možemo zanemariti, matematičari bi bili skeptični, a kemičari bi ostali bez riječi. Šutke možemo pisati:

$$v = \frac{k_{21}k_{11}[A]^2}{k_{12} + k_{21}} - k_{22}[B]$$

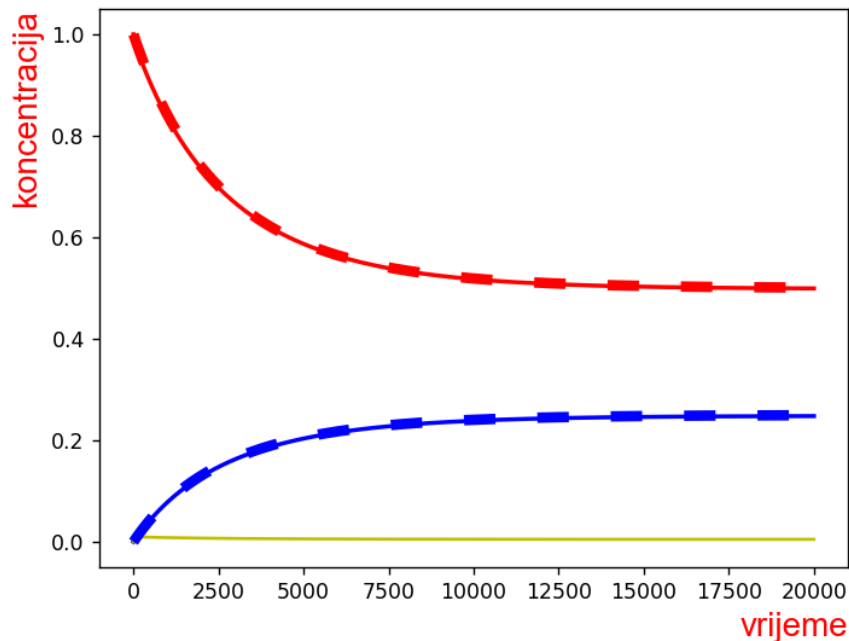
Vau, pa ovo je elementarna reakcija jer vrijedi $v = k_1[A]^2 - k_2[B]$. E nije, to je složena reakcija čija kinetika slučajno izgleda kao da je elementarna.

Ako usporedimo rješenja diferencijalnih jednadžbi s novim konstantama s rješenjima jednadžbi:

$$\frac{d[A]}{dt} = -2 \frac{k_{21}k_{11}[A]^2}{k_{12} + k_{21}} + 2k_{22}[B]$$

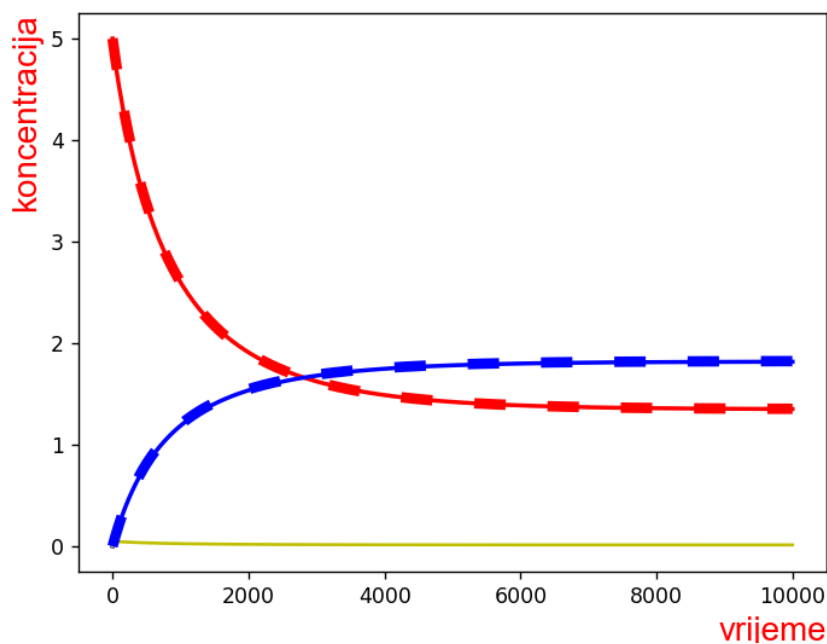
$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt}$$

uz početnu koncentraciju reaktanta 1, dobijemo krivulje prikazane na slici 6. Crvena krivulja je A, plava krivulja je B, a žuta M. Crtkane krivulje predstavljaju rješenja naše pojednostavljene jednadžbe $v = k_1[A]^2 - k_2[B]$.

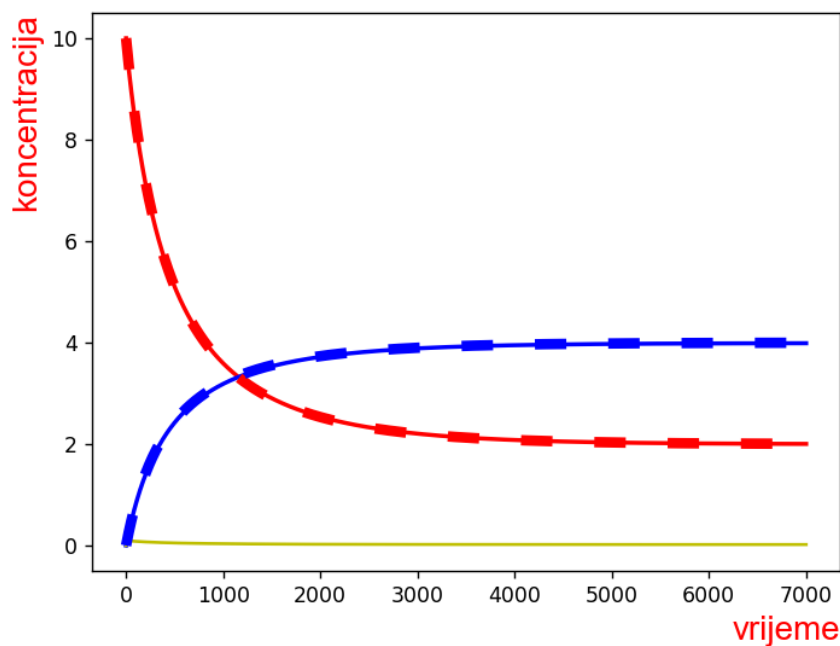


Slika 6

Ako umjesto početne koncentracije $[A] = 1$ stavimo na primjer $[A] = 5$ dobivamo (slika 7) ili ako stavimo $[A] = 10$ (slika 8).



Slika 7



Slika 8

Vidimo da je slaganje krivulja dobro za svaku odabranu koncentraciju i da se naša složena reakcija uz ovakve konstante ponaša kao elementarna reakcija.

I za kraj

Ako našu jednadžbu za brzinu kemijske reakcije rastavimo na brzinu u desno i na brzinu u lijevo, uz početnu koncentraciju $[A]_0 = 1$ dobijemo fora graf (slika 9). Crvena linija prikazuje brzinu reakcije u desno, a plava brzinu reakcije u lijevo. Kako reakcija napreduje, krivulje se približavaju sve dok se ne spoje, tj. dok se ne uspostavi dinamička ravnoteža.

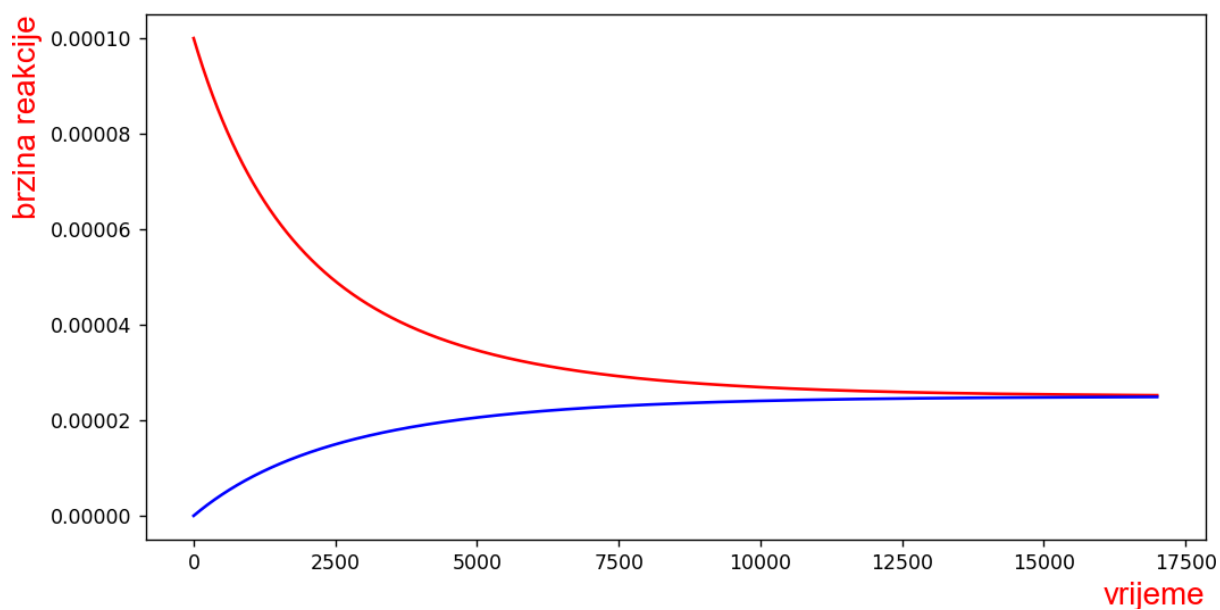
$$v = \frac{k_{21}k_{11}[A]^2}{k_{12} + k_{21}} - k_{22}[B]$$

$$v_{\rightarrow} = \frac{k_{21}k_{11}[A]^2}{k_{12} + k_{21}} \text{ brzina u desno}$$

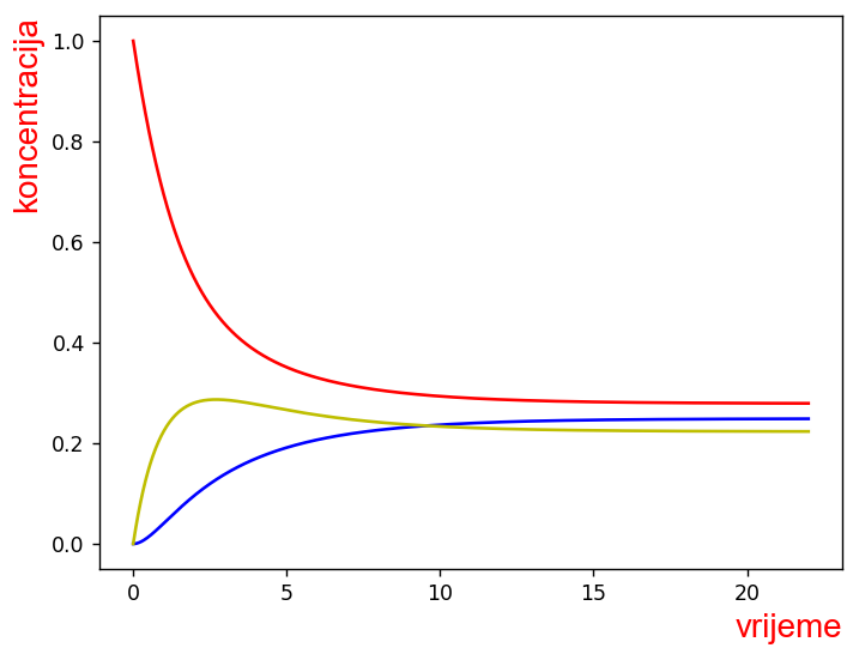
$$v_{\leftarrow} = k_{22}[B] \text{ brzina u lijevo}$$

I nakon kraja

A što bi bilo kad bi naše konstante bile $k_{11} = 0.4$, $k_{12} = 0.5$, $k_{21} = 0.4$, $k_{22} = 0.1$, a početna koncentracija reaktanta $[A]_0 = 1$? Rezultat je na slici 10. Kako bi bilo računati ravnotežne koncentracije koristeći stehiometriju reakcije?



Slika 9



Slika 10

U Velikoj Gorici, 08.12.2024.

Vatroslav Popović