

Zakon brzine kemijske reakcije (rate law)

Model reakcije

Zamislimo neku kemijsku reakciju $2A \rightarrow B$ čiji mehanizam izgleda ovako:

korak	zakon brzine kemijske reakcije
-------	--------------------------------



Reakcija je homogena i odvija se u fazi koja omogućava neometano kretanje molekula i savršeno miješanje. Volumen reakcijske smjese je konstantan. **A** je reaktant, **B** je produkt, a **M** je međuproizvod (intermedijer).

Virtualni eksperiment

Naša zamišljena reakcija $2A \rightarrow B$, ovisno o uvjetima (konstantama brzine kemijske reakcije) izvođenja, može biti reakcija **prvog**, **drugog** ili **nikakvog** reda. Da bi mogli provesti virtualne eksperimente pri svim tim uvjetima, morat ćemo matematički opisati našu reakciju.

Promjena koncentracije tvari **A** s vremenom je

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{11}[A] + k_{12}[M] - k_2[A][M]$$

Jednadžba 1

Promjena koncentracije tvari **B** s vremenom je

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

Jednadžba 2

Promjena koncentracije tvari **M** s vremenom je

$$\frac{d[M]}{dt} = k_{11}[A] - k_{12}[M] - k_2[A][M]$$

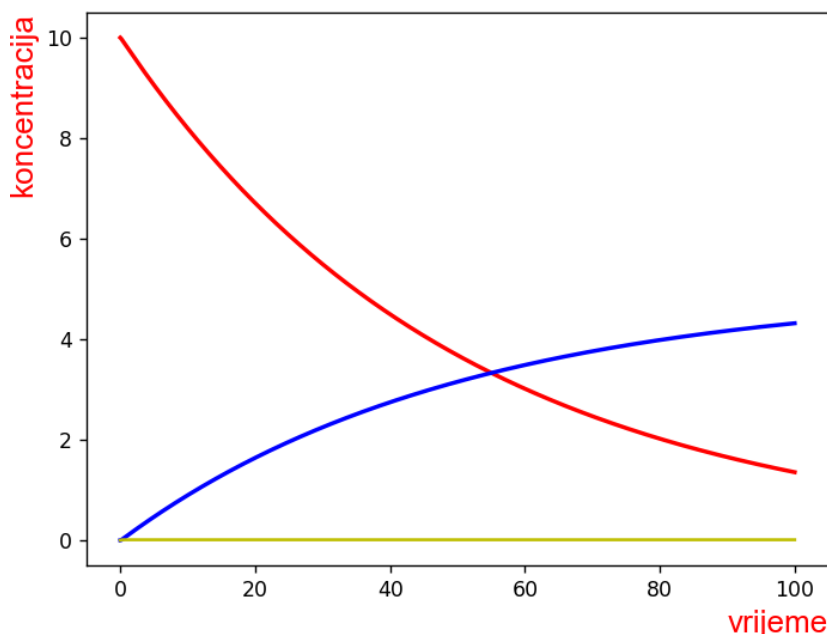
Jednadžba 3

Sad „samo“ treba riješiti ove jednadžbe i vidjeti kako koncentracije tvari **A**, **B** i **M** ovise o vremenu. S obzirom da je do analitičkih rješenja teško doći (ako je uopće moguće), jednadžbe ćemo riješiti numerički koristeći Python.

Prvi virtualni eksperiment (reakcija prvog reda)

Za početak možemo obraditi slučaj gdje je prvi korak bitno **sporiji** od drugog. Neka su konstante brzine kemijske reakcije: $k_{11} = 0,01$, $k_{12} = 10^{-5}$ i $k_2 = 1$, a početna koncentracija tvari $[A]_0 = 10$. Jedinice nećemo pisati jer nam nisu bitne i jer bi nam mogle pokvariti igru.

Na slici 1 su prikazana rješenja jednadžbi, tj. rezultati našeg virtualnog eksperimenta. Crveno je koncentracija **A**, plavo koncentracija **B**, a žuto je koncentracija **M**.



Slika 1

Školski pristup (pojednostavljeno)

Da bi odredili zakon brzine kemijske reakcije (rate law) za reakciju $2A \rightarrow B$ pri ovim uvjetima, ponovo ćemo zapisati svaki korak te ga kvalitativno opisati obzirom na brzinu.

1. $A \rightleftharpoons M$ ($A \rightarrow M$) spori korak ✓ $v_1 = k_{11}[A] - k_{12}[M]$ ($v_1 = k_{11}[A]$)
2. $A + M \rightarrow B$ brzi korak $v_2 = k_2[A][M]$

Kako je prvi korak sporiji, on određuje ukupnu brzinu kemijske reakcije. Gotovo sav **M** koji nastaje u prvom koraku brzo reagira s **A**. Tada će ukupna brzina biti $v_1 = k_{11}[A] - k_{12}[M] = k_{11}[A]$. Konstanta brzine kemijske reakcije (k_{12}) za povratnu reakciju je 1000 puta manja od konstante k_{11} , te uz malu $[M]$, član $k_{12}[M]$ možemo zanemariti. Ponašamo se kao da prvi korak predstavlja ireverzibilnu reakciju oblika $A \rightarrow B$. Isto ćemo dobiti u nastavku (*jednadžba 7*).

Aproksimacija uz pretpostavku stacionarnog stanja (malo ozbiljnije)

Na slici 1 vidimo da je koncentracija **M** praktički **stalna** i da je **puno manja** od koncentracije **A** i **B**. Ako je koncentracija **M** stalna, ona se ne mijenja s vremenom i *jednadžba 3* se može izjednačiti s nulom.

$$0 = k_{11}[A] - k_{12}[M] - k_2[A][M]$$

Iz toga slijedi

$$[M] = \frac{k_{11}[A]}{k_2[A] + k_{12}}$$

a uvrštavanjem u *jednadžbu 2* dobivamo

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A] \frac{k_{11}[A]}{k_2[A] + k_{12}}$$

Jednadžba 4

Sad možemo iskoristiti i drugu činjenicu, tj. da je koncentracija **M** puno manja od koncentracije **A** i **B**, tako da vrijedi izraz za brzinu kemijske reakcije $2A \rightarrow B$

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

Jednadžba 5

Da je koncentracija **M** značajnija, **A** i **B** ne bi bili u stehiometrijskim odnosima i izraz za brzinu kemijske reakcije ne bi vrijedio (*slika 5a i 9*). Kombiniranjem *jednadžbe 4 i 5* dobivamo da je brzina naše reakcije

$$v = k_2[A] \frac{k_{11}[A]}{k_2[A] + k_{12}}$$

Jednadžba 6

Obzirom da je $k_{12} \ll k_2$, ($0,00001 \ll 1$) k_{12} u jednadžbi 6 možemo zanemariti te pisati:

$$v = k_2[A] \frac{k_{11}[A]}{k_2[A]} = k_{11}[A]$$

Jednadžba 7

Izgleda da je naša reakcija $2A \rightarrow B$ **pri ovim uvjetima** reakcija **prvog reda**. Kombinirajući *jednadžbu 5 i jednadžbu 7* dobivamo diferencijalnu jednadžbu koja opisuje promjenu koncentracije **A** s vremenom.

$$\frac{d[A]}{dt} = -2k_{11}[A]$$

Na sreću, čak i kemičari znaju dovoljno matematike da ovu jednadžbu mogu riješiti analitički.

Separiramo varijable

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -2k_{11} \int_0^t dt$$

i integriranjem u zadanim granicama dobivamo

$$\ln[A] = -2k_{11}t + \ln [A]_0$$

Jednadžba 8

Ili

$$[A] = [A]_0 e^{-2k_{11}t}$$

Jednadžba 9

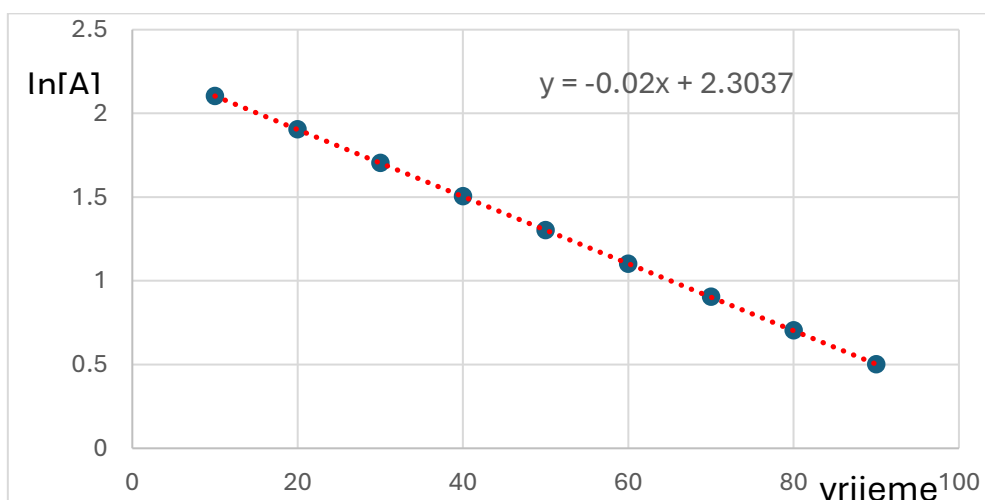
Eksperimentalna provjera aproksimacije (reakcija prvog reda)

Podatke dobivene mjerenjem koncentracija A u našem virtualnom eksperimentu ($k_{11} = 0,01$, $k_{12} = 10^{-5}$, $k_2 = 1$ i $[A]_0 = 10$) smo upisali u excel. Koncentracije smo prirodno logaritmirali, a vremena smo ostavili takva kakva jesu. Iz dobivenih podataka smo konstruirali graf (slika 2). Graf predstavlja pravac opisan *jednadžbom 8*. Ovakav graf se dobije ako je reakcija **prvog** reda.

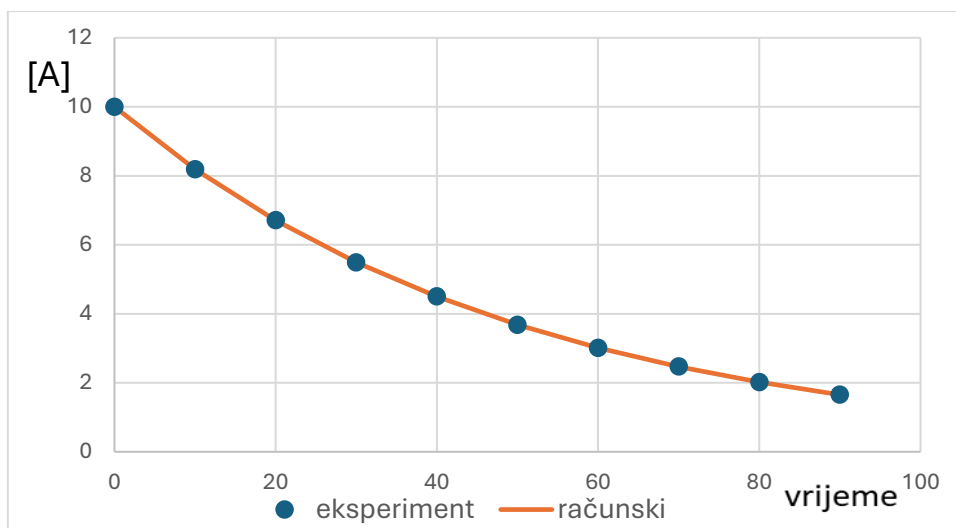
Na *slici 3* je prikazan graf promjene koncentracije **A** s vremenom. **Plave točke** predstavljaju rezultate virtualnog eksperimenta, a **crvena krivulja** predstavlja rješenje *jednadžbe 9*.

Na *slici 4* je prikazan graf promjene koncentracija **A**, **B** i **M** s vremenom. Pune krivulje predstavljaju podatke virtualnog eksperimenta (Python), a isprekidane predstavljaju računska (Python) rješenja pojednostavljene *jednadžbe 7*.

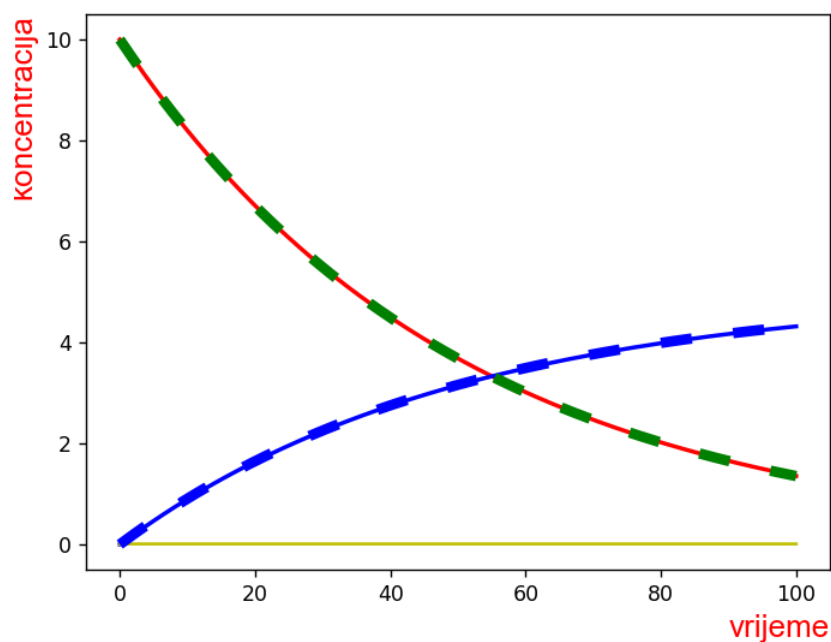
Možemo zaključiti da se eksperimentalni podaci dobro slažu s izrazom za brzinu kemijske reakcije $v = k_{11}[A]$ koja je rezultat pretpostavke da je prvi korak bitno sporiji od drugog te da je koncentracija **M** stalna i mala u odnosu na koncentraciju **A** i **B**.



Slika 2



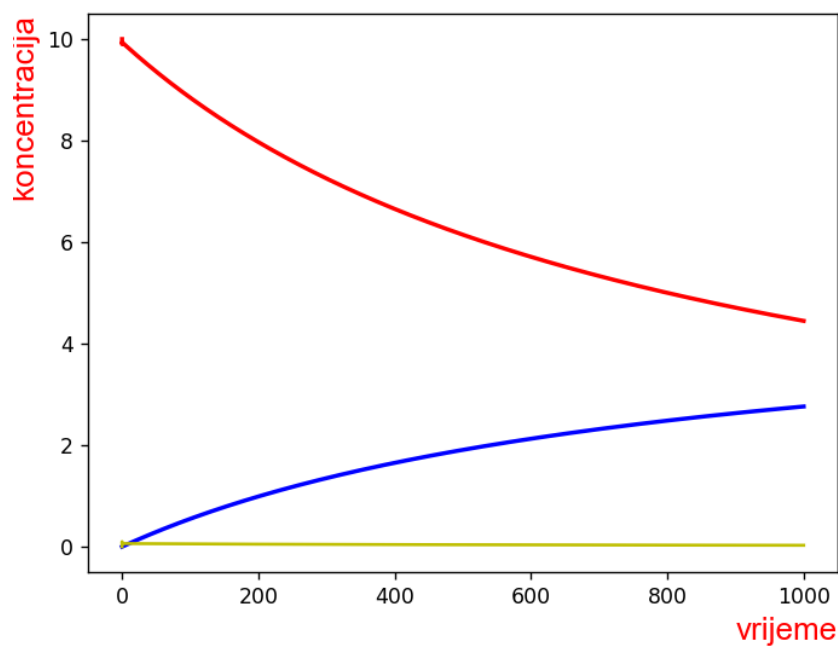
Slika 3



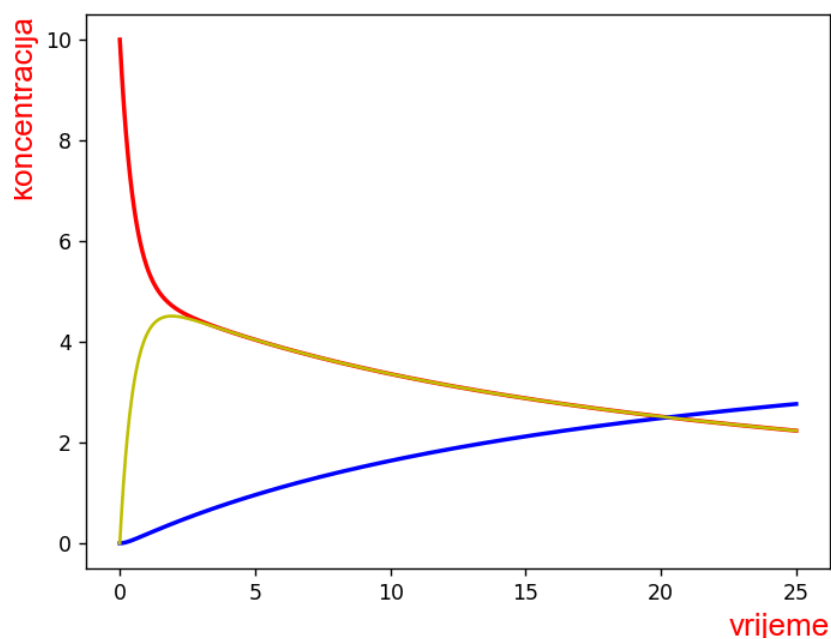
Slika 4

Drugi virtualni eksperiment (reakcija drugog reda)

A sad možemo obraditi slučaj u kojemu je **drugi stupanj bitno sporiji** od prvog. Neka su konstante brzine kemijske reakcije: $k_{11} = 1$, $k_{12} = 160$ i $k_2 = 0,01$, a početna koncentracija tvari $[A]_0 = 10$. Primijetite kako je k_{12} puno veći od k_{11} . Na *slici 5a* se vidi što bi bilo da su k_{11} i k_{12} jednake. Cool?



Slika 5



Slika 5a

Školski pristup (pojednostavljeno)

Da bi odredili zakon brzine kemijske reakcije (rate law) za reakciju $2A \rightarrow B$ pri ovim uvjetima, ponovo ćemo zapisati svaki korak te ga kvalitativno opisati obzirom na brzinu.

1. $A \rightleftharpoons M$ brzi korak $v_1 = k_{11}[A] - k_{12}[M]$
2. $A + M \rightarrow B$ spori korak ✓ $v_2 = k_2[A][M]$

Kako je drugi korak sporiji, on određuje ukupnu brzinu kemijske reakcije. To znači da je ukupna brzina kemijske reakcije $v = k_2[A][M]$. Samo, izraz za ukupnu brzinu kemijske

reakcije ne sije sadržavati koncentraciju međuproizvoda. Kemičari su primijetili da mogu iskoristiti izraz za konstantu ravnoteže prvog koraka. Kako je drugi korak bitno sporiji od prvog, većina molekula **M** će sudjelovati u povratnoj reakciji prvog koraka. Iako se našom reakcijom koncentracija reaktanta smanjuje, to smanjenje je dovoljno malo da su koncentracije **A** i **M** skoro jednake ravnotežnim. Za elementarne reakcije vrijedi da je u ravnoteži brzina reakcije napredne reakcije jednaka brzini nazadne reakcije: $k_{11} [A] = k_{12} [M]$, odnosno

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

Uvrštavanjem $[M]$ u $v = k_2 [A] [M]$ dobivamo

$$v = \frac{k_2 k_{11}}{k_{12}} [A]^2$$

Isto ćemo dobiti u nastavku (*jednadžba 10*).

Aproksimacija uz pretpostavku stacionarnog stanja (malo ozbiljnije)

Na *slici 5* se vidi rezultat našeg drugog virtualnog eksperimenta. I u ovom slučaju je koncentracija **M** praktički stalna i puno je manja od koncentracije **A** i **B**.

S obzirom da je $k_{12} \gg k_2$, ($160 \gg 0,01$) član $k_2 [A]$ u *jednadžbi 6* možemo zanemariti te pisati:

$$v = k_2 [A] \frac{k_{11} [A]}{k_{12}} = \frac{k_2 k_{11}}{k_{12}} [A]^2$$

Jednadžba 10

Vidimo da pojednostavljeni izraz za brzinu kemijske reakcije $2A \rightarrow B$ predstavlja reakciju **drugog reda**. Da bi je riješili, moramo postaviti diferencijalnu jednadžbu

$$\frac{d[A]}{dt} = -2 \frac{k_2 k_{11}}{k_{12}} [A]^2$$

Separiramo varijable

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -2 \frac{k_2 k_{11}}{k_{12}} \int_0^t dt$$

i integriranjem u zadanim granicama dobivamo

$$\frac{1}{[A]} = 2 \frac{k_2 k_{11}}{k_{12}} t + \frac{1}{[A]_0}$$

Jednadžba 11

Ili

$$[A] = \left(2 \frac{k_2 k_{11}}{k_{12}} t + \frac{1}{[A]_0} \right)^{-1}$$

Jednadžba 12

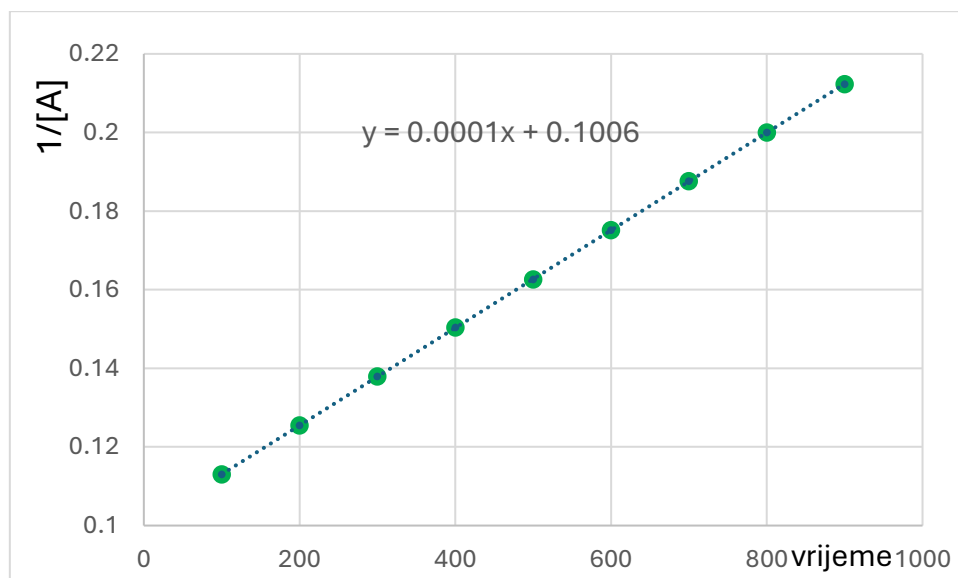
Eksperimentalna provjera aproksimacije (reakcija drugog reda)

Podatke dobivene mjerenjem koncentracija A u našem virtualnom eksperimentu ($k_{11} = 1$, $k_{12} = 160$, $k_2 = 0,01$ i $[A]_0 = 10$) smo upisali u excel. Koncentracijama smo odredili recipročne vrijednosti, a vremena smo ostavili takva kakva jesu. Iz dobivenih podataka smo konstruirali graf (slika 6). Graf predstavlja pravac opisan *jednadžbom 11*. Ovakav graf se dobije ako je reakcija **drugog reda**.

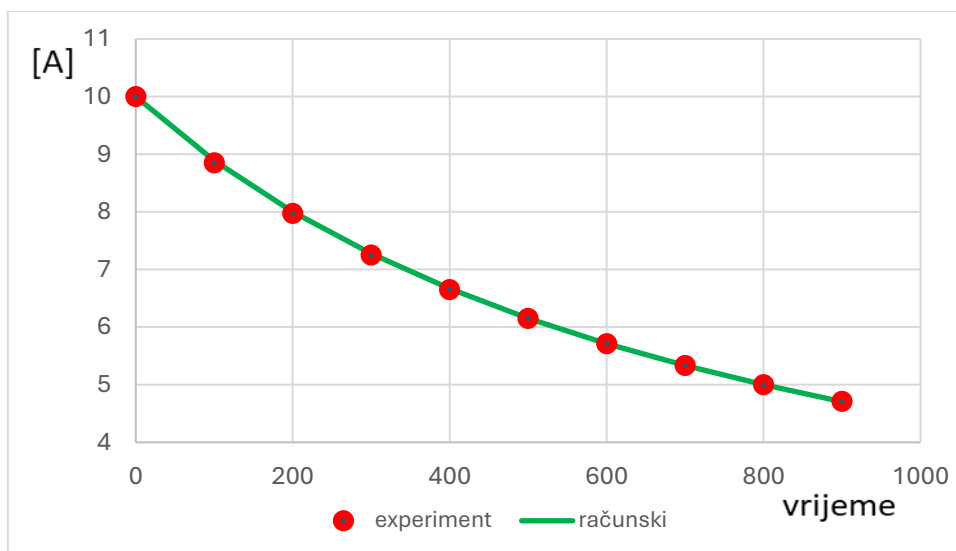
Na *slici 7* je prikazan graf promjene koncentracije **A** s vremenom. **Crvene točke** predstavljaju rezultate virtualnog eksperimenta, a **zelena krivulja** predstavlja rješenje *jednadžbe 12*.

Na *slici 8* je prikazan graf promjene koncentracija **A**, **B** i **M** s vremenom. Pune krivulje predstavljaju podatke virtualnog eksperimenta (Python), a zelene isprekidane predstavljaju računska (Python) rješenja pojednostavljene *jednadžbe 10*.

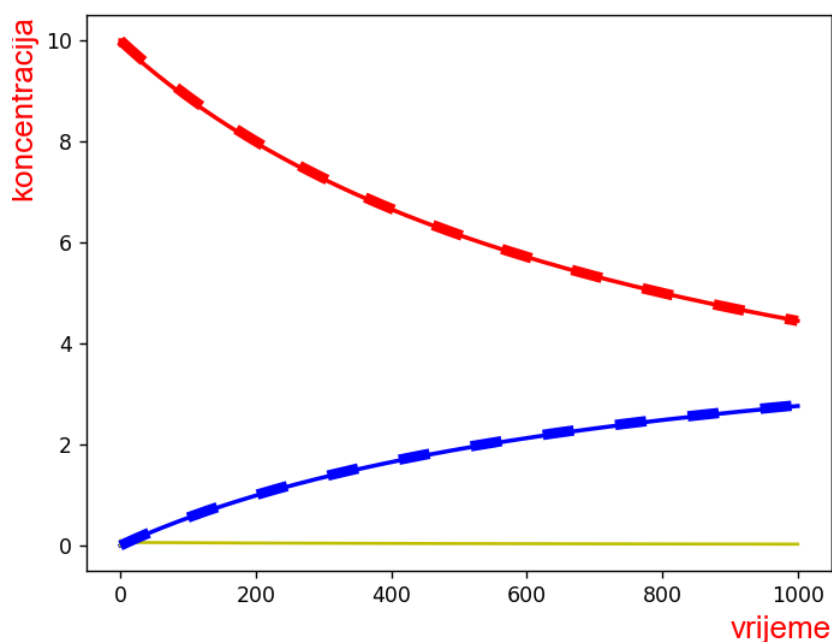
Možemo zaključiti da se eksperimentalni podaci dobro slažu s izrazom za brzinu kemijske reakcije $v = k [A]^2$ koja je rezultat pretpostavke da je koncentracija **M** stalna i mala u odnosu na koncentraciju **A** i **B**.



Slika 6



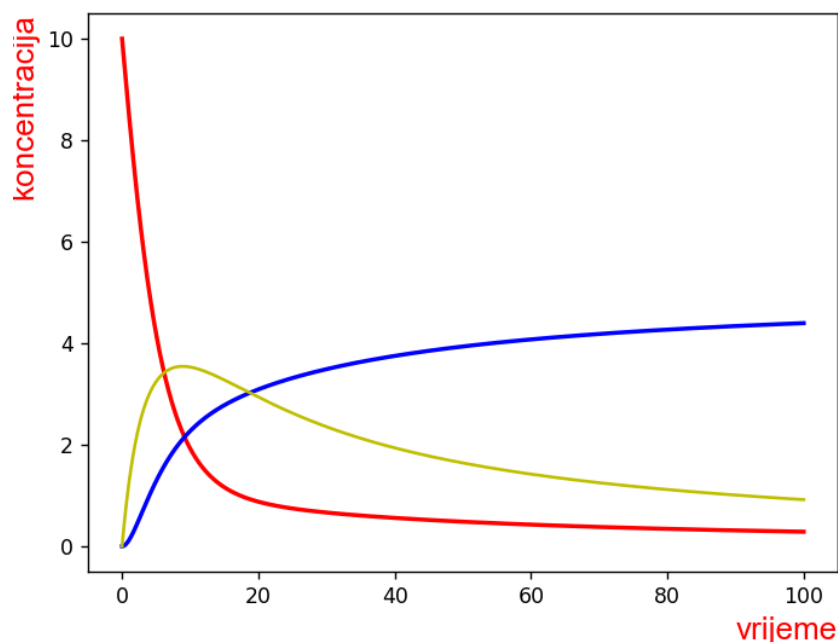
Slika 7



Slika 8

Treći virtualni eksperiment (reakcija ? reda)

Za kraj možemo obraditi slučaj gdje je prvi korak brži od drugog, a međuproizvod je poprilično stabilan. Neka su konstante brzine kemijske reakcije: $k_{11} = 0,15$, $k_{12} = 0,05$ i $k_2 = 0,02$, a početna koncentracija tvari $[A]_0 = 10$. Na slici 9 su prikazana rješenja jednadžbi, tj. rezultati našeg virtualnog eksperimenta (Python). Crveno je koncentracija **A**, plavo koncentracija **B**, a žuto je koncentracija **M**.



Slika 9

Kao što se vidi iz *slike 9*, koncentracija **M** nije stalna i nije bitno manja od koncentracije **A** i **B**. To znači da ne možemo iskoristiti aproksimaciju stacionarnog stanja. Vidimo da ne vrijedi niti izraz za brzinu kemijske reakcije (*jednadžba 5*). **A** i **B** nisu u stehiometrijskim odnosima. Kemičari ne vole ovakve neposlušne slučajeve koji ne slijede poznate obrasce ponašanja. Zločesti treći virtualni eksperiment, zločesti eksperiment!

Program u Pythonu

```
import matplotlib.pyplot as plt

"""reakcija 2A = B
   prvi korak: A = Q
   drugi korak: Q+A = B"""
"""početne koncentracije """
ca = 10
ca1=10
ca2=10
cb = 0
cb1=0
cb2=0
cq = 0
"""početno vrijeme i interval vremena"""
t = 0
dt = 0.01
"""konstante brzine kemijske reakcije"""
k11 = 0.15
k12 = 0.05
```

```

k2 = 0.02
"""definiranje listi za unos podataka za graf"""
T = [t] #x-os vrijeme
x = [ca] # koncentracija tvari A (reaktant)
y = [cb] # koncentracija tvari B (produkt)
z = [cq] # koncentracija tvari Q (međuproizvod)
xx=[ca1]
xxx=[ca2]
yy=[cb1]
yyy=[cb2]
for i in range(10000):
    dca1=2*(-k11*ca1)*dt # reakcija prvog reda
    dca2 = 2 * (-k11*k2/k12 * ca2**2) * dt # reakcija drugog reda
    dcb1=-dca1/2
    dcb2=-dca2/2
    dca = (-k11 * ca + k12 * cq - k2 * cq * ca) * dt
    dcb = (k2 * ca * cq) * dt
    dcq = (k11 * ca - k12 * cq - k2 * ca * cq) * dt
    ca = ca + dca
    ca1=ca1+dca1
    ca2 = ca2 + dca2
    cb1=cb1+dcb1
    cb2=cb2+dcb2
    cb = cb + dcb
    cq = cq + dcq
    t = t + dt
    if i%1000==0:
        print(t,cq)
    T.append(t)
    x.append(ca)
    y.append(cb)
    z.append(cq)
    xx.append(ca1)
    xxx.append(ca2)
    yy.append(cb1)
    yyy.append(cb2)
plt.plot(T, x, color='r', linewidth='2')
plt.plot(T, y, color='b', linewidth='2')
plt.plot(T, z, color='y')
#plt.plot(T, xx, linestyle=(0,(3,4)),color='g',linewidth='5')
#plt.plot(T, xxx, linestyle=(0,(3,4)),color='b',linewidth='5')
#plt.plot(T,yy,linestyle=(0,(3,4)),color='b',linewidth='5')
#plt.plot(T,yyy,linestyle=(0,(3,4)),color='b',linewidth='5')
font = {'family': 'arial', 'color': 'red', 'size': 15}

```

```
plt.xlabel("vrijeme", loc='right', fontdict=font)
plt.ylabel("koncentracija", loc='top', fontdict=font)
plt.show()
```

U Velikoj Gorici, 10.02.2025.

Vatroslav Popović