

2. KEMIJA I KATALIZA

Teorija sudara

J. H. van't Hoff, 1884.



- broj sudara istovrsnih molekula u 1 cm³ plina - kinetička teorija plinova

$$Z_{AA} = d_A^2 n_A^2 \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} = d_A^2 \frac{N_A^2}{10^6} \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} c_A^2$$

d_A, d_B – promjeri molekula

n_A, n_B - broj molekula u 1 cm³

k – Boltzmanova konstanta

T –apsolutna temperatura

M_A, M_B – molekularna masa molekula

N_A - Avogadrov broj

- broj sudara različitih molekula A i B u 1 cm³ plina

$$Z_{AB} = \left(\frac{d_A d_B}{2} \right)^2 n_A n_B \sqrt{8 \pi k T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} =$$
$$= \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2 \frac{N_A^2}{10^6} \sqrt{8 \pi k T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} c_A c_B$$

Nobelova nagrada za kemiju 1901.

Ne dovodi svaki sudar do kemijske reakcije!

M. Treutz 1908.

Potrebna je minimalna energija da dođe do uspješnih sudara molekula- energija aktivacije!

Maxwelov zakon raspodjele molekulskih energija

– dio od ukupnog broja molekularnih sudara s energijama većim od minimalne energije:

$$e^{-E_a/RT} \quad \text{za} \quad E_a > RT$$

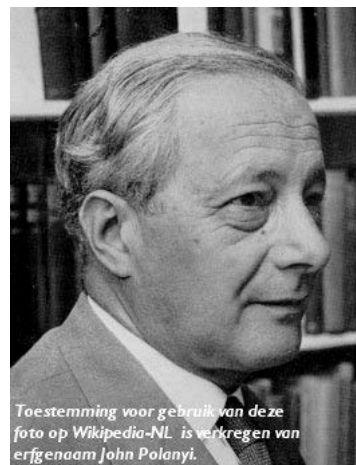
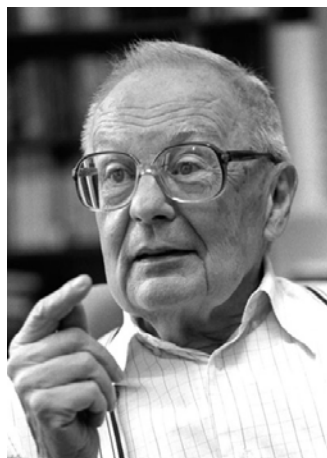
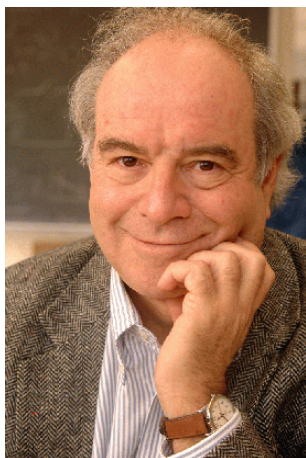
Brzina bimolekularne reakcije $A + B \rightarrow C$

$$r_A = k c_A c_B = Z_{AB} \frac{10^3}{N_A} e^{-E_a / RT} =$$
$$= \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2 \frac{N_A}{10^3} \sqrt{8 \pi k T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} e^{-E_a / RT} c_A c_B$$

⇒ temperaturna zavisnost brzine reakcije:

$$k \propto T^{1/2} e^{-E_a / RT}$$

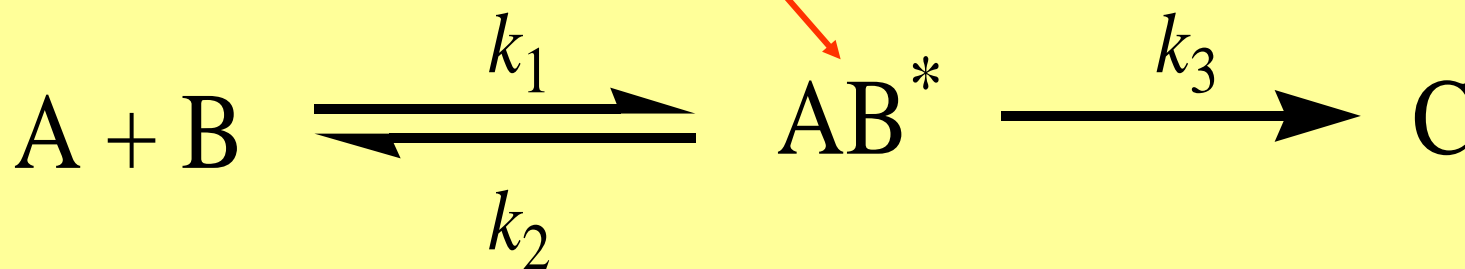
Teorija prijelaznog stanja



- reakcija krutog katalizatora s molekulama koje se oko njega nalaze?

H. Eyring, M. G. Evans i M. Polany 1935.

aktivirani kompleks (nestabilan)



$$K_{AB^*} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{AB^*}}{c_A c_B}$$

$$r_A = \frac{kT}{h} c_{AB^*} = \frac{kT}{h} K_{AB^*} c_A c_B$$

k – Boltzmannova konst.
 h – Planckova konst.

$$\Delta G^* = \Delta H - T \Delta S^* = -RT \ln(K_{AB^*} / K_{AB^*}^0)$$

$$K_{AB^*} / K_{AB^*}^0 = e^{-\Delta G^* / RT} = e^{-\Delta H^* / RT} e^{\Delta S^* / R}$$

$$k \propto T e^{-E_a / RT}$$

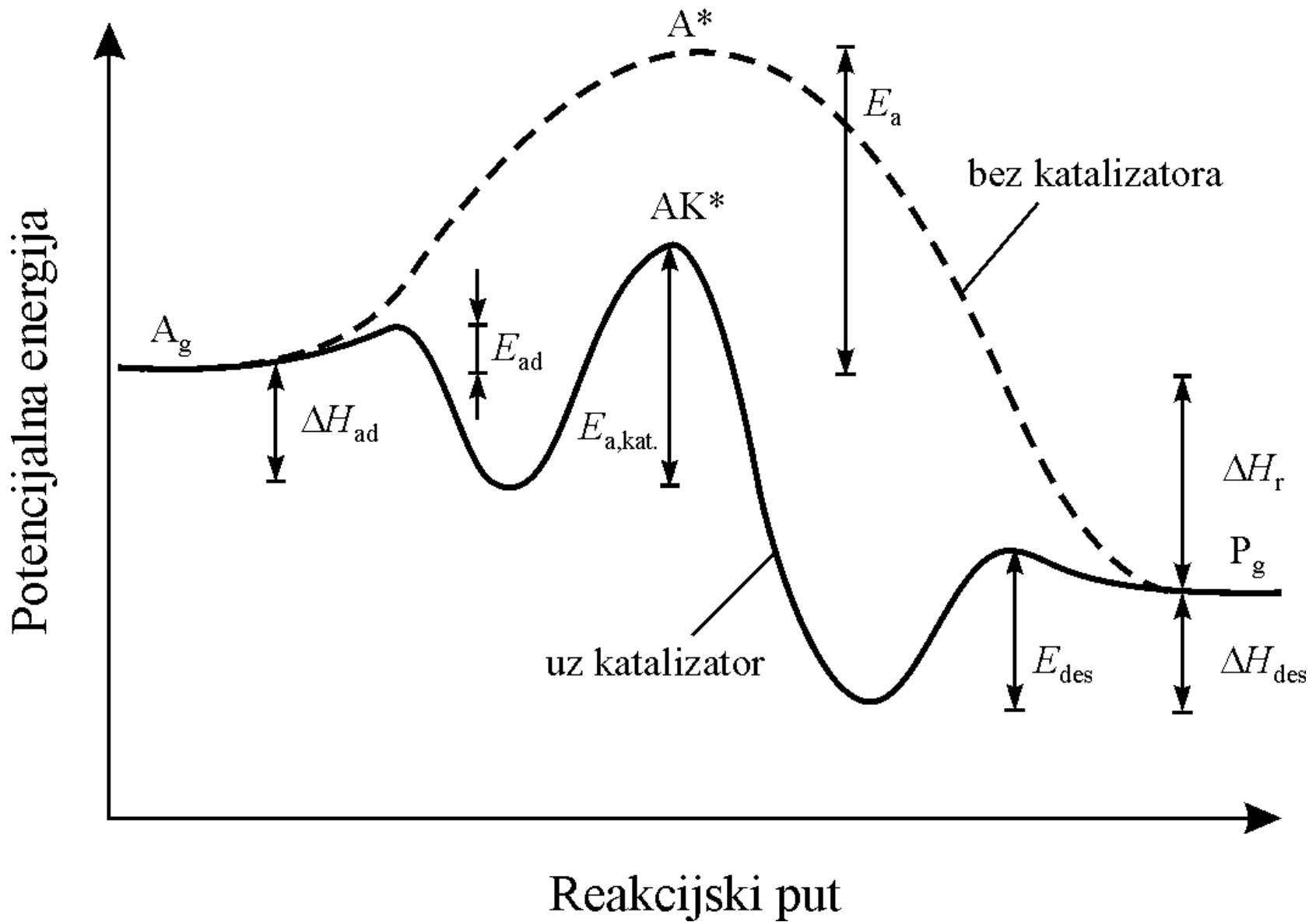
(odnos E_a i ΔH)

Energetske promjene pri prijelazu reaktanata u produkte za egzotermne i endotermne reakcije

- endotermne reakcije: ΔH_r pozitivno
- egzotermne reakcije: ΔH_r negativno

- **katalizator omogućava odvijanje reakcije po reakcijskom putu (mehanizmu) koji je različit od mehanizma iste nekatalizirane reakcije,**
- **katalizator postaje jedna komponenta aktiviranog kompleksa, koji je siromašniji energijom nego kompleks koji nastaje samo iz reaktanata**
- **mehanizam katalitičke reakcije složeniji je od mehanizma iste nekatalitičke reakcije,**

- **odvijanje reakcije po tom mehanizmu je brže,**
- **iako katalizator ubrzava kemijsku reakciju, on nikada ne određuje njenu konačnu točku ili ravnotežno stanje (konstantu ravnoteže i položaj ravnoteže) - te veličine određene su samo termodinamičkim uvjetima reakcije.**



Promjena energije aktivacije za katalitičku i nekatalitičku reakciju - za kat. reakciju mjerodavan je onaj stupanj koji ima najveću E_a

U prisutnosti katalizatora može se reakcija

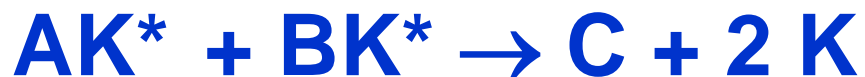


odvijati na dva različita načina.

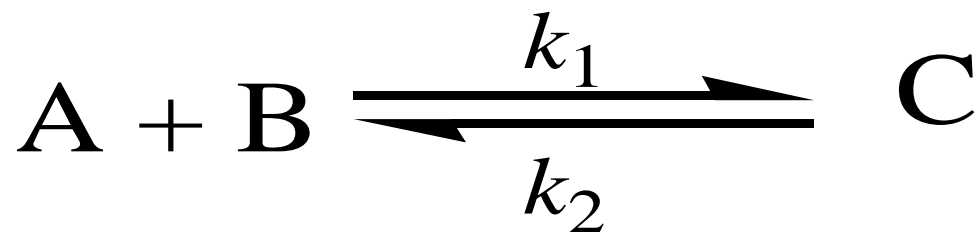
1.

 $E_{a,1}$  $E_{a,2}$

2.

 $E_{a,3}$  $E_{a,4}$

W. Ostwald



$$k_1 c_A c_B = k_2 c_C$$

$$K_r = k_1/k_2$$

princip ***mikroskopske reverzibilnosti***

– *ukupna brzina reakcije u jednom smjeru jednaka je uk. brzini reakcije u drugom smjeru; ukupna brzina reakcije po svakom putu jednaka je brzini suprotne reakcije po tom istom putu*



Usporedba E_a za nekatalitičku i katalitičku reakciju



Katalizator	E_a , kJ mol ⁻¹	Red reakcije
bez katalizatora	> 280	3
Pt-katalizator	< 70	1
V-katalizator	≈ 90	1,8

- u prisutnosti katalizatora reakcija se provodi preko niza elementarnih stupnjeva
→ promjena reda reakcije