



**ZADATCI**

**ZA**

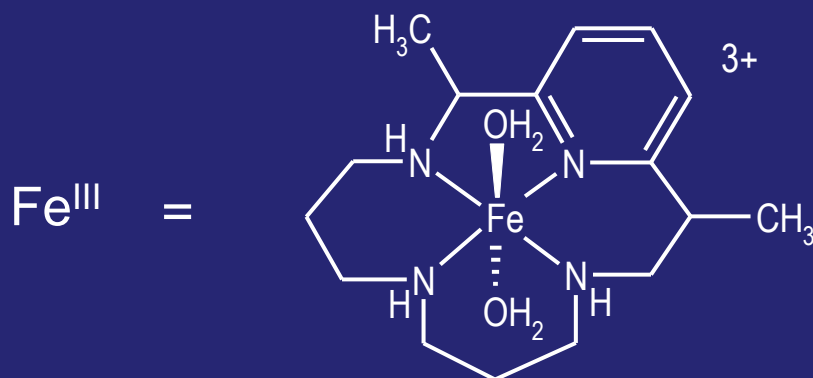
**VJEŠTBANJE**

# Zadatak 1:

Raspad vodikovog preoksida



kataliziran je kompleksom željeza(III) s makrocikličkim ligandom:



Temeljem podataka o početnim brzinama iz sljedeće tablice odredite zakon brzine i konstantu brzine

Početne brzine za raspad  $\text{H}_2\text{O}_2$  kataliziran makrociklom  $\text{Fe}^{\text{III}}$  pri  $\theta = 25\text{ }^\circ\text{C}$

Pokus	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0/\text{M}$	$[\text{Fe}^{\text{III}}]/\text{mM}$	$[\text{H}^+]/(10^5\text{ M})$	$[\text{OAc}]_{\text{T}}/\text{M}$	$10^3 \times v_0/(10^3\text{ M}\cdot\text{s}^{-1})$
1	0,18	<b>0,41</b>	2,45	0,05	54
2	0,18	<b>0,74</b>	2,45	0,05	85
3	0,18	<b>1,36</b>	2,45	0,05	160
4	<b>0,12</b>	0,66	2,45	0,05	37
5	<b>0,18</b>	0,66	2,45	0,05	78
6	<b>0,36</b>	0,66	2,45	0,05	306
7	0,18	0,66	<b>1,00</b>	0,05	191
8	0,18	0,66	<b>2,45</b>	0,05	86
9	0,18	0,66	<b>11,50</b>	0,05	24
10	0,18	0,66	2,45	<b>0,02</b>	233
11	0,18	0,66	2,45	<b>0,05</b>	86
12	0,18	0,66	2,45	<b>0,17</b>	86

$$v = k [\text{Fe}^{\text{III}}] [\text{H}_2\text{O}_2]_0^2 [\text{H}^+]^{-1} [\text{OAc}]_{\text{T}}^{-1}$$

## Zadatak 2:

a) Ako reakcija:



Prati mehanizam:

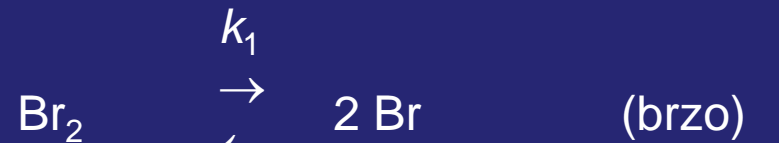


Zakon brzine je:

b) Za reakciju:



Predložen je sljedeći mehanizam:



Zakon brzine bi dakle morao biti oblika:

## Zadatak 3:

Reakcija:



prati zakon brzine

$$d[[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}] / dt = k [[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}]$$

- Pretpostavite mehanizam.
- Predložite dodatne pokuse kojima biste provjerili ispravnost mehanizma i temeljem predloženog mehanizma predvidite njihov ishod.

## Zadatak 4:

Za reakciju izmjene karbonila:



primijećeno je da konstanta brzine linearno ovisi o konstanti ravnoteže za razne skupine R.

Što se temeljem toga može zaključiti o mehanizmu izmjene?

## Zadatak 5:

Optički izomeri mnogih kompleksa kobalta(III) mogu se razlučiti jer su iznimno inertni i sporo racemiziraju. Analogni kompleksi kobalta(II) su pak labilni i, ukoliko su enantiomerno čisti, brzo racemiziraju (vremena polureakcije reda ms).

Osmislite pokus kojime bi se brzina racemizacije kompleksâ kobalta(II) mogla mjeriti porabom protočnih metoda!

## Zadatak 6:

U tablici su dane konstante brzine ( $k / \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) na niz oksidoredukcijskih reakcija, reaktanti kojih su navedeni u tablici

	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
$[\text{Co}(\text{edta})]^-$	$6,6 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,21	0,29
$[\text{Co}(\text{edtaH})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Co}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$	$7,6 \cdot 10^3$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	3,4	3,0
$[\text{Co}(\text{edtaH})\text{Cl}]$ i $[\text{Co}(\text{edta})\text{Cl}]^{2-}$	$>2 \cdot 10^6$	1,4	7,0	9,0

Koji su procesi unutarnje, a koji vanjske sfere?



## Zadatak 7:

Kada se pomiješaju žuto-narančasta otopina  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{3+}$  s žutom otopinom  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  u prisutnosti edta (bezbojno), boja otopine se odmah mijenja u narančastu (unutar mekoliko ms), potom prelazi u žutu (kroz nekoliko s) i konačno postaje tamnoružičasta (ljubičasta) kroz nekoliko minuta.

Koji su vjerojatni uzroci tim promjenama?

## Zadatak 8:

Dva su moguća mehanizma zamjene kelatirajućeg liganda ( $L_2 = L-L$ ) monodentatnim nukleofilom ( $L_1$ ) u kompleksima tipa  $M(CO)_4(L_2)$



U slučaju  $M = Cr$ ,  $L_2 = 3,6$ -dithiaoktan i  $L_1 = P(OC_2H_5)_3$  u diklormetanu izmjereno je aktivacijski volumen od  $14,7 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  – koji je mehanizam vjerojatniji?

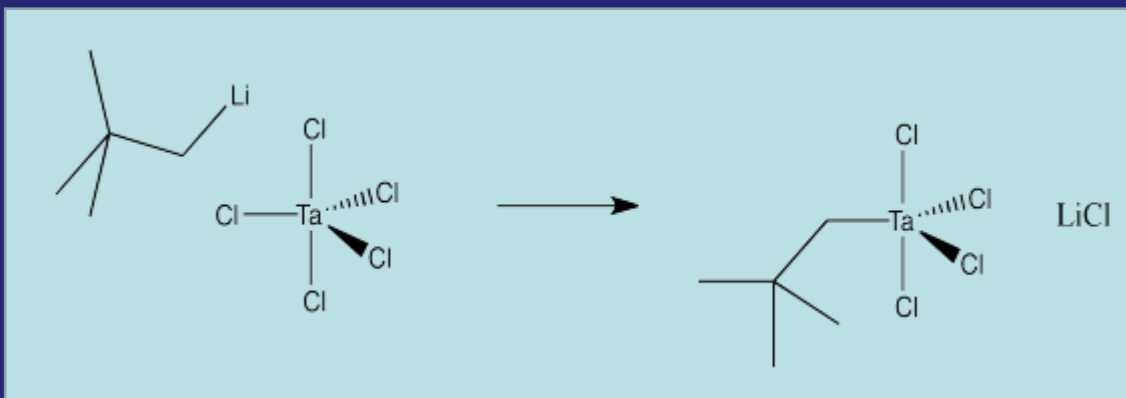
## Zadatak 9:

Kada su A.D. James, R.S. Murray i W. C. E. Higginson 1973. godine krenuli proučavati supstituciju vode na  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  (otopinu kojega su pripravili otapanjem kupovnog  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]$  u vodi, bez prethodne prekrystalizacije) različitim ionima, ustanovili su da su svi rezultati posve ireproducibilni te da se ništa ne može zaključiti o mehanizmima takovih reakcija. Međutim, kada bi u reakcijsku smjesu dodali malo elementarnog broma, brzine reakcija su se drastično smanjile i rezultati su postali reproducibilni.

Koje je vjerojatno objašnjenje?

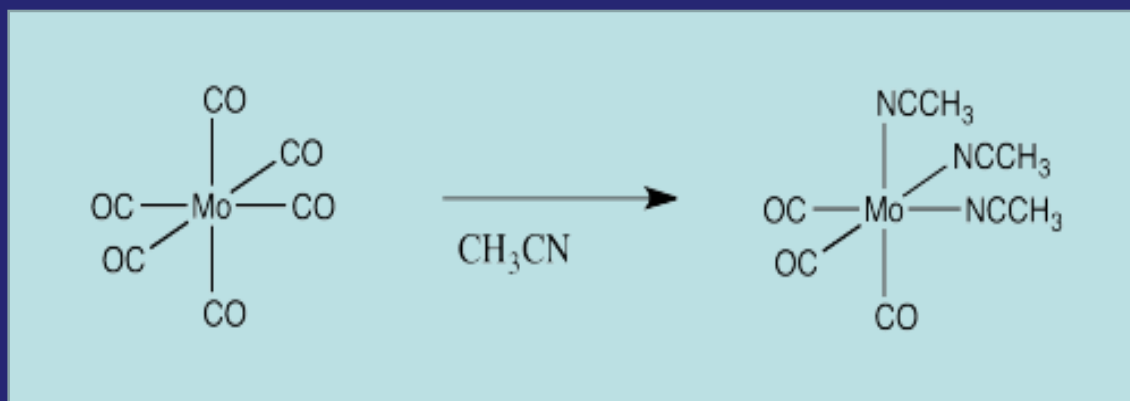
## Zadatak 10:

Skicirajte (porabom zakrivljenih strelica i ispisivanjem vjerojatnih međukoraka) vjerojatan mehanizam sljedeće reakcije, uz pretpostavku da se odvija asocijacijskim mehanizmom. Napišite zakon brzine koji proizlazi iz predloženog mehanizma.



## Zadatak 11:

Skicirajte (porabom zakrivljenih strelica ispisivanjem vjerojatnih međukoraka) vjerojatan mehanizam sljedeće reakcije, uz pretpostavku da se odvija asocijacijskim mehanizmom. Napišite zakon brzine koji proizlazi iz predloženog mehanizma.



## Zadatak 12:

Kako će se promijeniti brzina reakcije supstitucije (u usporedbi s brzinom reakcije u slučaju da su koncentracije ulaznog liganda i početnog kompleksa jednake) u slučaju da se reakcija odvija asocijacijskim, a kako u slučaju da se odvija disocijacijskim mehanizmom ako se

a) koncentracija ulaznog liganda i koncentracija početnog kompleksa udvostruče?

b) koncentracija ulaznog liganda udvostruči, a koncentracija početnog kompleksa prepolovi

c) koncentracija ulaznog liganda prepolovi, a koncentracija početnog kompleksa udvostruči

## Zadatak 13:

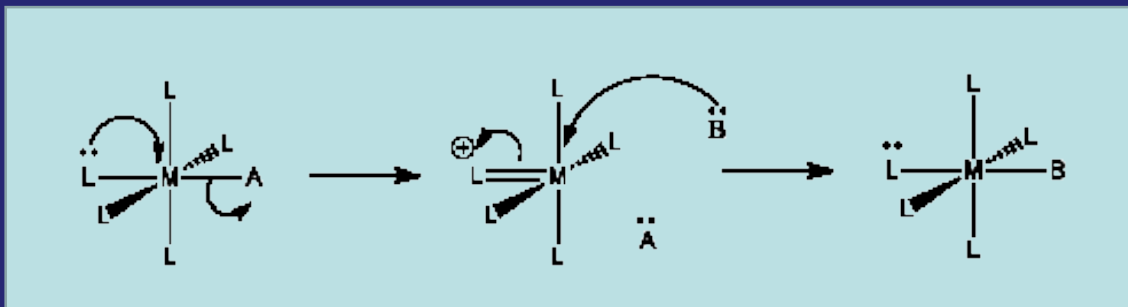
U nekim otapalima, primjerice tetrahidrofuranu, acetonitrilu i piridinu zakon brzine supstitucije koja se odvija asocijacijskim mehanizmom često bude u oblika

$$v = k_1[ML_n] + k_2[ML_n][X],$$

gdje je  $X$  ulazni ligand, a  $ML_n$  polazni kompleks. Što je zajedničko navedenim otapalima? Kako biste temeljem zajedničkog svojstva otapala objasnili dotični zakon brzine?

## Zadatak 14:

Za sljedeći mehanizam supstitucije.



- Pretpostavite koji korak je sporiji (*rate determining step*)
- Napišite vjerojatan zakon brzine
- Pretpostavite predznake aktivacijske entalpije, entropije i molarnog volumena.
- Predložite što (primjer atomske, ionske ili molekulske vrste) bi moglo u takvome mehanizmu funkcionirati kao ligand L.



## Zadatak 15:

Za sljedeće reakcije pretpostavite hoće li se odvijati disocijacijskim ili asocijacijskim mehanizmom. U skladu s pretpostavljenim, skicirajte slijed od reaktanata do produkata, vodeći brigu o geometriji svih uključenih vrsta (reaktanata, aktiviranih kompleksa, međuprodukata i produkata):

