



OSNOVE FIZIKALNE KEMIJE

Kemijska kinetika

28. svibnja 2026.

Kemijska kinetika

Brzina kemijske pretvorbe

Brzina kemijske reakcije

Zakon brzine reakcije

Kemijska kinetika

Brzina kemijske pretvorbe: $\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$

Brzina kemijske reakcije: $v = \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$ (intenzivna veličina)



$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dc_B}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dc_C}{dt} = \frac{dc_D}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_E}{dt}$$

$$v = k c_A^a c_B^b c_C^c$$

Ukupan red reakcije: $n = a + b + c$

Zakoni brzine reakcije

Reakcija nultog reda

Reakcija prvog reda

Reakcija drugog reda

Metoda izolacije

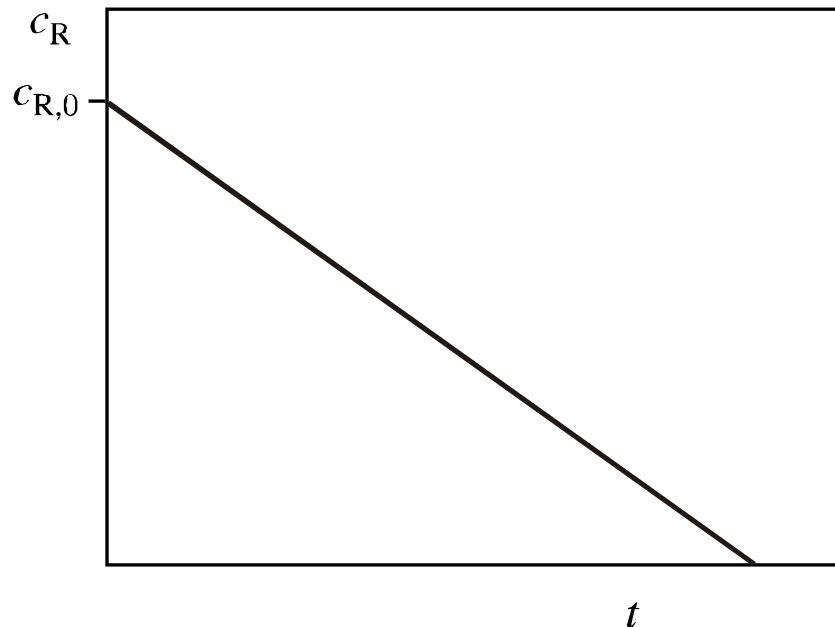
REAKCIJA NULTOG REDA

$$v = -\frac{dc_A}{|v_A|dt} = k c_A^0 = k$$

Mjerna jedinica koeficijenta brzine – dimenzijska analiza!

- ovisi o redu reakcije, uvijek sadrži recipročnu jedinicu vremena.

$$c_{A,t} = c_{A,0} - k|v_A|t$$



REAKCIJA NULTOG REDA

$$v = -\frac{dc_A}{|v_A|dt} = k c_A^0 = k$$

Vrijeme polureakcije ($\neq$ „poluvrijeme” reakcije!)

= vrijeme potrebno da se koncentracija reaktanta smanji na polovicu početne koncentracije (ili koncentracije u nekom vremenu t)

Izrazi se dobivaju na način da se u integrirani oblik zakona brzine reakcije uvrsti $c = 1/2c_0$ ($1/2c_0$ je koncentracija reaktanta u vremenu $t_{1/2}$, a c_0 početna koncentracija)

$$\frac{1}{2} c_{A,0} = c_{A,0} - |v_A| k t_{1/2} \quad t_{1/2} = c_{A,0} / (2|v_A|k)$$

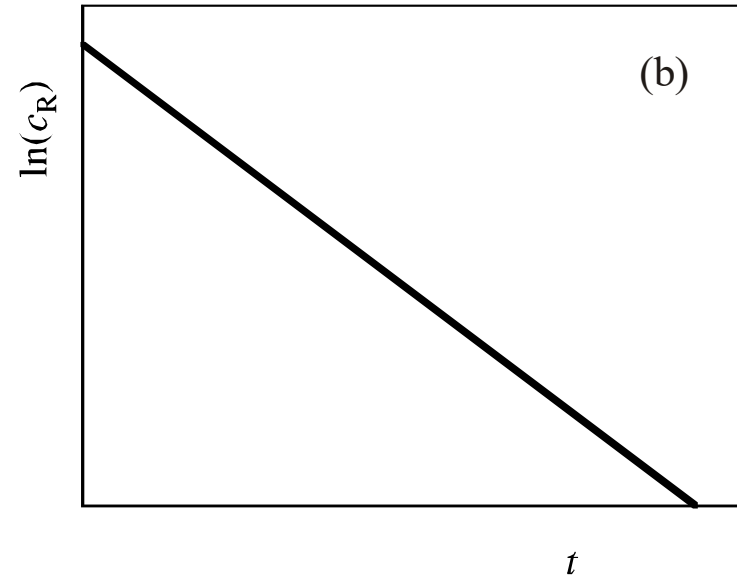
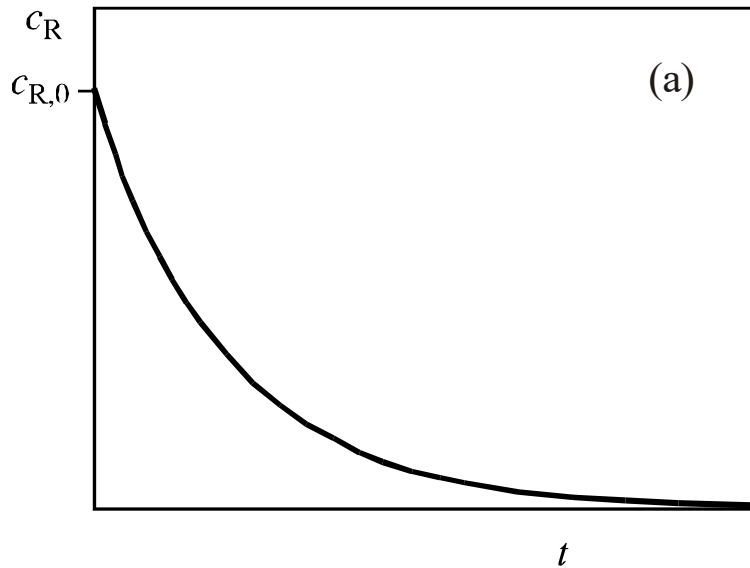
Za reakciju nultog reda vrijeme polureakcije ovisi o početnoj koncentraciji reaktanta!

REAKCIJA PRVOG REDA

$$v = -\frac{dc_A}{|v_A| dt} = k c_A$$

$$c_{A,t} = c_{A,0} e^{-k|v_A|t}$$

$$\ln c_{A,t} = \ln c_{A,0} - |v_A| k t$$



REAKCIJA PRVOG REDA

$$v = -\frac{dc_A}{|v_A|dt} = k c_A$$

Vrijeme polureakcije

Za reakciju prvog reda vrijeme polureakcije ne ovisi o početnoj koncentraciji reaktanta!

$$\ln c_{A,t} = \ln c_{A,0} - |v_A| k t \qquad c_{A,t_{1/2}} = \frac{1}{2} c_{A,0} \qquad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{|v_A| k}$$

REAKCIJA **PRVOG** REDA

$$v = -\frac{dc_A}{|v_A| dt} = k c_A$$

Radioaktivni raspad

= reakcija prvog reda (postoji više vrsta radioaktivnog raspada ovisno o tome na što se pojedina jezgra raspada)

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

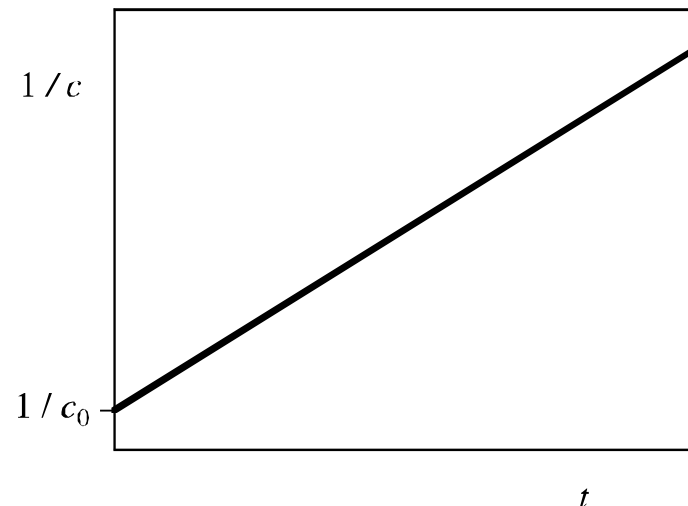
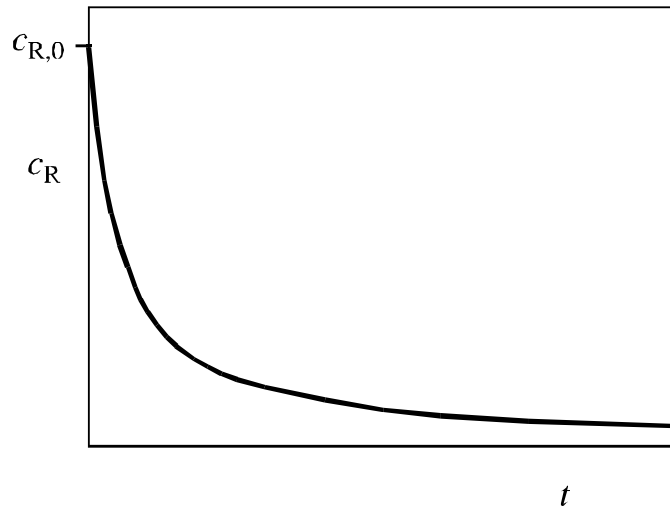
$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

REAKCIJA DRUGOG REDA

$$v = -\frac{dc_A}{|v_A|dt} = kc_A^2$$

$$\frac{1}{c_{A,t}} = \frac{1}{c_{A,0}} + k|v_A|t$$



Vrijeme polureakcije

Za reakciju drugog reda vrijeme polureakcije ovisi o recipročnoj početnoj koncentraciji reaktanta!

$$t_{1/2} = \frac{1}{k|v_A|c_{A,0}}$$

Metoda izolacije (reakcija pseudo- n -tog reda)



$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = kc_Ac_B$$

$$\frac{1}{c_{A,0} - c_{B,0}} \ln \frac{c_{A,t}c_{B,0}}{c_{A,0}c_{B,t}} = kt$$

$$c_{A,0} \gg c_{B,0}$$

$$v = kc_Ac_B = k'c_B; \quad k' = kc_{A,0} \quad (\text{reakcija pseudo-prvog reda})$$

Pitanja za ponavljanje

1. Definirajte brzinu kemijske reakcije.
2. U kakvom su odnosu brzina trošenja reaktanata, brzina nastajanja produkata i brzina reakcije?
3. Koja je jedinica brzine reakcije?
4. Što je zakon brzine reakcije?
5. Što je red reakcije?
6. Što je vrijeme polureakcije?
7. Kako se koncentracija reaktanta mijenja s vremenom ako je reakcija:
(a) prvog reda; (b) drugog reda; (c) nultog reda?
8. Integrirani oblik zakona brzine reakcije: (a) prvog reda; (b) drugog reda;
(c) nultog reda.

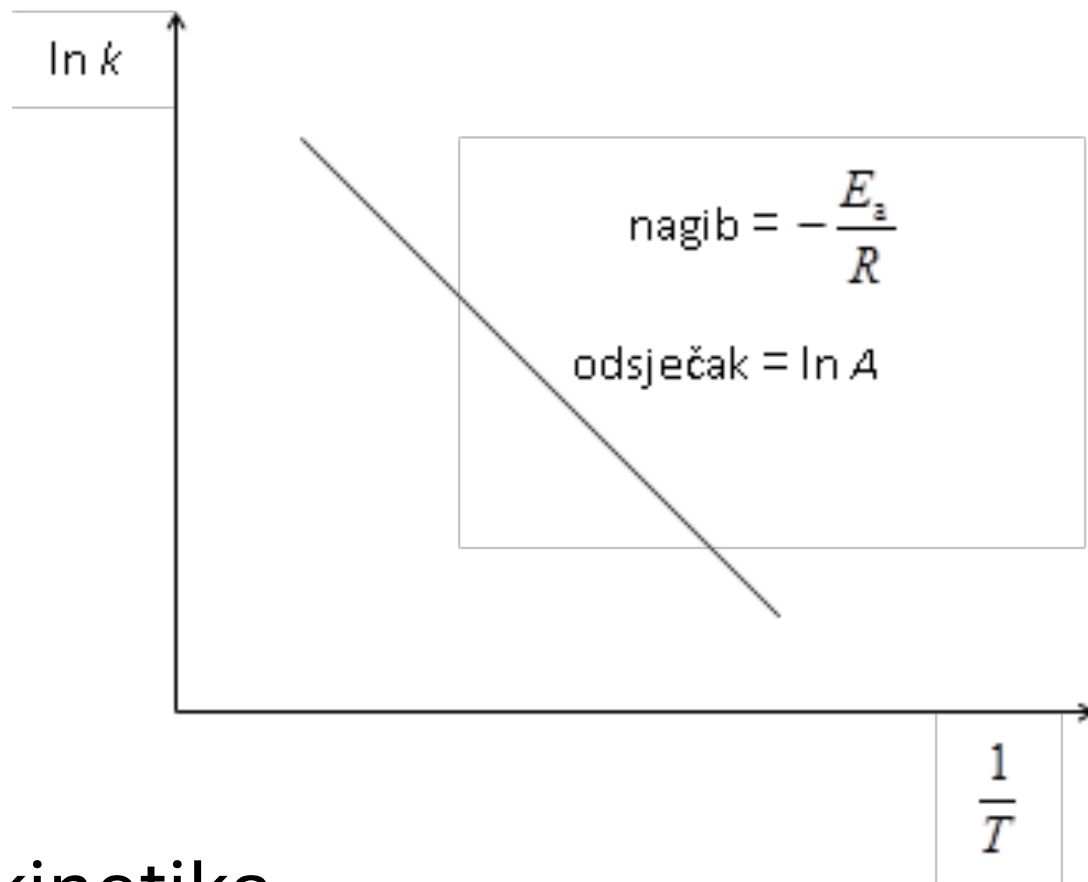
Utjecaj temperature na brzinu kemijske reakcije

Arrheniusova jednadžba

Arrheniusova jednadžba

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$



OPFK: Kemijska kinetika

Mehanizmi kemijskih reakcija

Molekularnost

Mehanizam s povratnom reakcijom

Mehanizam s predravnotežom

Mehanizam kemijske reakcije

= slijed molekulskih i/ili atomskih događaja, elementarnih pretvorbi koje zajedno čine ukupnu pretvorbu

Molekularnost

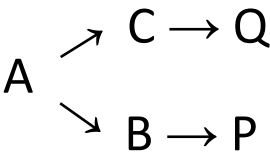
- općenito se ne može poistovjetiti s redom reakcije

Elementarni proces – reakcija se odvija u jednom koraku (kao što je prikazano JKR)

Mehanizam s ...

uzastopnim (konsekutivnim) reakcijama: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow \dots \rightarrow P$

usporednim (paralelnim) reakcijama:



```
graph LR; A --> C; C --> Q; A --> B; B --> P
```

povratnom (reverzibilnom) reakcijom: $A + B \rightleftharpoons C$

Mehanizam s povratnom reakcijom



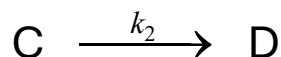
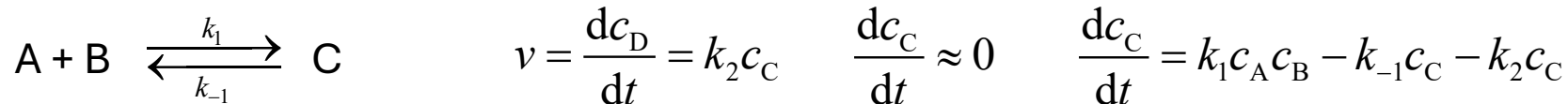
brzina napredne reakcije: $v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} c_A c_B$

brzina povratne reakcije: $v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} c_C$

efektivna brzina reakcije: $v = v_{\rightarrow} - v_{\leftarrow}$

ravnoteža: $\frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{c_C}{c_A c_B} = K_c$

Mehanizam s predravnotežom



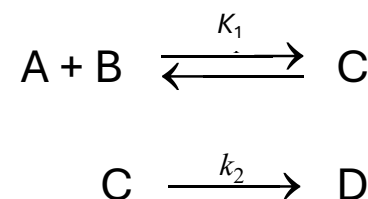
$$c_C = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_A c_B$$

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} c_A c_B$$

Dva slučaja:

1. spora predravnoteža ($k_{-1} \ll k_2$) $v = \frac{k_1 k_2}{k_2} c_A c_B = k_1 c_A c_B$

2. brza predravnoteža ($k_{-1} \gg k_2$) $v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A c_B = K_1 k_2 c_A c_B$



Kataliza

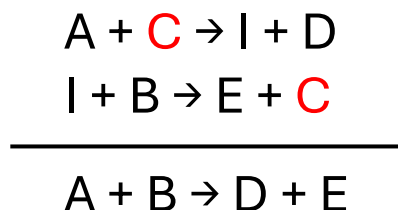
Katalizatori

Enzimska kinetika

Kataliza

= ubrzavanje reakcije na temelju promjene mehanizma, smanjuje E_a u velikoj mjeri

- katalizator iz reakcije izlazi neizmijenjen
- homogena ili heterogena



- autokataliza (reaktant je ujedno i produkt – npr. C u gornjoj R)

Enzimaska kinetika

Pretvorba supstrata (S) u produkt (P) katalizirana enzimom (E) $S \xrightarrow{E} P$

Michaelis, Menten:



Briggs, Haldane:

ustaljeno stanje (engl. *steady state*)

$$\frac{dc_{ES}}{dt} = 0 = k_1 c_E c_S - k_{-1} c_{ES} - k_2 c_{ES}$$

$$c_{E,0} = c_E + c_{ES}$$

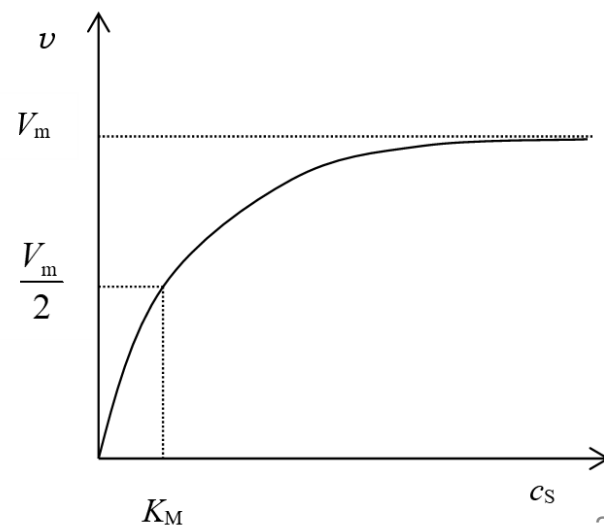
$$k_1 (c_{E,0} - c_{ES}) c_S - (k_{-1} + k_2) c_{ES} = 0$$

$$c_{ES} = \frac{k_1 c_{E,0} c_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_S}$$

V_m = maksimalna brzina

K_M = Michaelisova konstanta

$$v = k_2 c_{ES} = \frac{k_2 c_{E,0} c_S}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + c_S} = \frac{V_m c_S}{K_M + c_S}$$



Pitanja za ponavljanje

9. Kako brzina reakcije ovisi o temperaturi?
10. Kako se određuje energija aktivacije?
11. Što je Arrheniusov dijagram?
12. Što su elementarni procesi?
13. Što je mehanizam reakcije?
14. Opišite mehanizme koji uključuju: (a) usporedne reakcije; (b) uzastopne reakcije; (c) povratne (reverzibilne) reakcije; (d) predravnotežu.
15. Što je aproksimacija ustaljenog stanja i kada se može primjeniti?
16. Opišite mehanizam enzimski kataliziranih reakcija Michaelis-Menten.
17. Kako se određuju veličine K_M i V_m vezane uz mehanizam enzimski kataliziranih reakcija Michaelis-Menten?