

# Kemijska kinetika

Seminar

19.5.2025.

## Zakon brzine kemijske reakcije



$$v = k \cdot c_A^0 = k$$

0. RED

$$v = k \cdot c_A^1 = k \cdot c_A$$

1. RED: npr. radioaktivni raspad

$$v = k \cdot c_A^2$$

2. RED



$$v = k \cdot c_A \cdot c_B$$

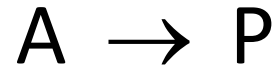
2. RED: 1. s obzirom na reaktant A i 1. s obzirom na reaktant B

Posebni slučajevi :

1)  $c_{A,0} = c_{B,0}$  – svodi se na gornji izraz za reakciju 2. reda

2)  $c_{A,0} \gg c_{B,0}$  – reakcija pseudoprvog reda (s obzirom na reaktant B) –  $v = k' c_{B,0}$

## Integrirani zakon brzine



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

0. RED:  $c_{R,t}$  prema  $t$

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

1. RED:  $\ln c_{R,t}$  prema  $t$

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

2. RED:  $1/c_{R,t}$  prema  $t$

## Integrirani zakon brzine



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

Posebni slučajevi :

1)  $c_{A,0} = c_{B,0}$

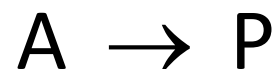
2)  $c_{A,0} \gg c_{B,0}$  – reakcija pseudoprvog reda (s obzirom na reaktant B) –  $k' = k \cdot c_{A,0}$

## Vrijeme polureakcije

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{|v_R| \cdot k} \quad 1. \text{ RED}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{|v_R| \cdot c_{R,0} \cdot k} \quad 2. \text{ RED}$$

## Metoda početnih brzina



$$v_0 = k \cdot c_0^n$$

$$\log v_0 = \log k + n \cdot \log c_0$$



$$v_0 = k \cdot c_{A,0}^{n_A} \cdot c_{B,0}^{n_B}$$

$$\log v_0 = \log k + n_A \cdot \log c_{A,0} + n_B \cdot \log c_{B,0}$$

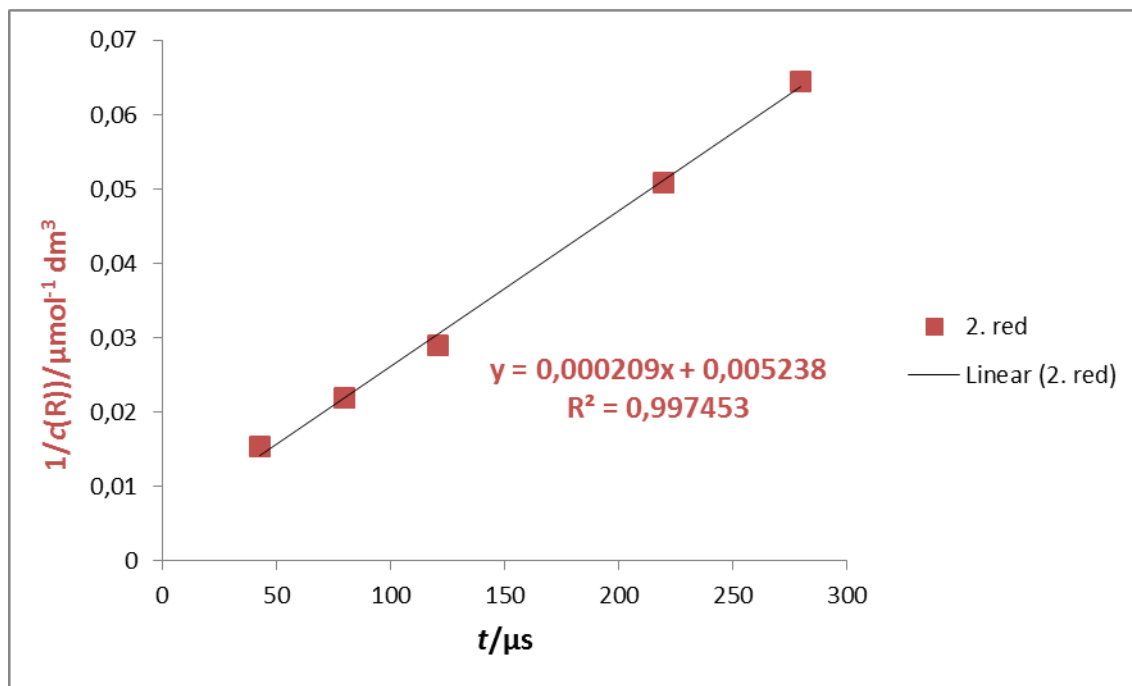
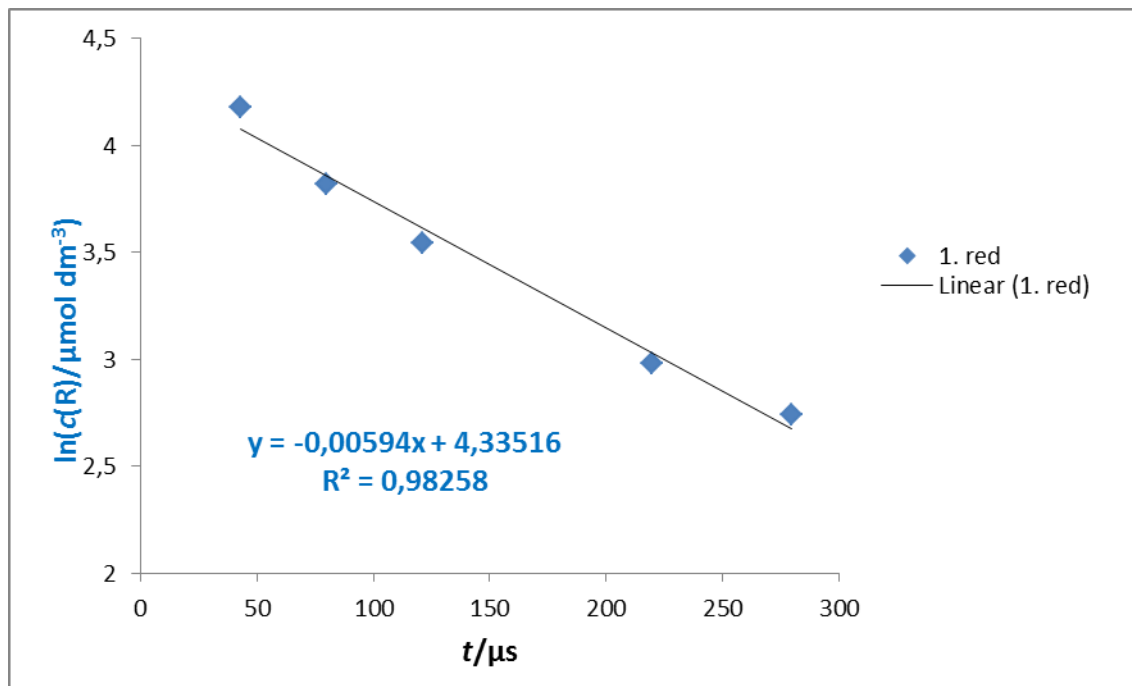
Određivanje parcijalnih redova iz 2 serije neovisnih eksperimenata

$n = n_A + n_B$  – ukupni red reakcije

1. Pulsom elektrona stvoreni su slobodni benzil-radikali  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet$  čija je koncentracija,  $c_R$ , praćena u vremenu nakon početnog pulsa. Dobiveni su sljedeći podaci:

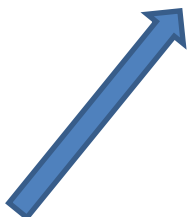
|                               |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|
| $t / \mu\text{s}$             | 43   | 80   | 121  | 220  | 280  |
| $c_R / \mu\text{mol dm}^{-3}$ | 65,3 | 45,5 | 34,5 | 19,7 | 15,5 |

Odredite red reakcije raspada benzilnih radikala, koeficijent brzine reakcije, početnu koncentraciju benzil-radikala te vrijeme polureakcije.

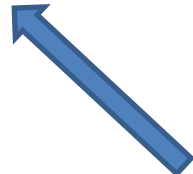


Iz jednadžbe za kinetiku 2. reda:

$$y = 2,09 \cdot 10^{-4} \cdot x + 5,24 \cdot 10^{-3}$$



nagib =  $k = 2,09 \cdot 10^{-4} \mu\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \mu\text{s}^{-1}$



Odsječak na y-osi =  $1/c_0 = 5,24 \cdot 10^{-4} \mu\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$   
 $c_0 = 190,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{c_0 \cdot k} = 25,1 \mu\text{s}$$

2. Tijek reakcije  $B \rightarrow D$  praćen je spektrofotometrijski mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini na kojoj apsorbira samo produkt reakcije (512 nm;  $\varepsilon = 560 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ) u kiveti širine 1 cm te su dobiveni sljedeći podaci:

|         |   |       |       |       |       |          |
|---------|---|-------|-------|-------|-------|----------|
| $t / s$ | 0 | 600   | 1200  | 1800  | 2400  | $\infty$ |
| $A(D)$  | 0 | 0,089 | 0,153 | 0,200 | 0,230 | 0,312    |

Odredite red i koeficijent brzine reakcije.

## Beer-Lambertov zakon

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Prati se apsorbancija produkta (u početku je  $A = 0$  – reaktant ne apsorbira pri navedenoj valnoj duljini), ali zakon brzine (red reakcije) se uvijek definira preko reaktanata!

$$\ln c_{B,t} = \ln c_{B,0} - k \cdot t \quad 1. \text{ RED}$$

$$\frac{1}{c_{B,t}} = \frac{1}{c_{B,0}} + k \cdot t \quad 2. \text{ RED}$$

$$c_{B,0} = c_{D,\infty}$$

$$c_{B,t} = c_{B,0} - c_{D,t} = c_{D,\infty} - c_{D,t}$$



Vrijedi prema stehiometriji  
kemijske reakcije

## Supstitucija

$$c_{B,0} = \frac{A_{D,\infty}}{\varepsilon \cdot l}$$

$$c_{B,t} = \frac{A_{D,\infty} - A_{D,t}}{\varepsilon \cdot l}$$

1. RED

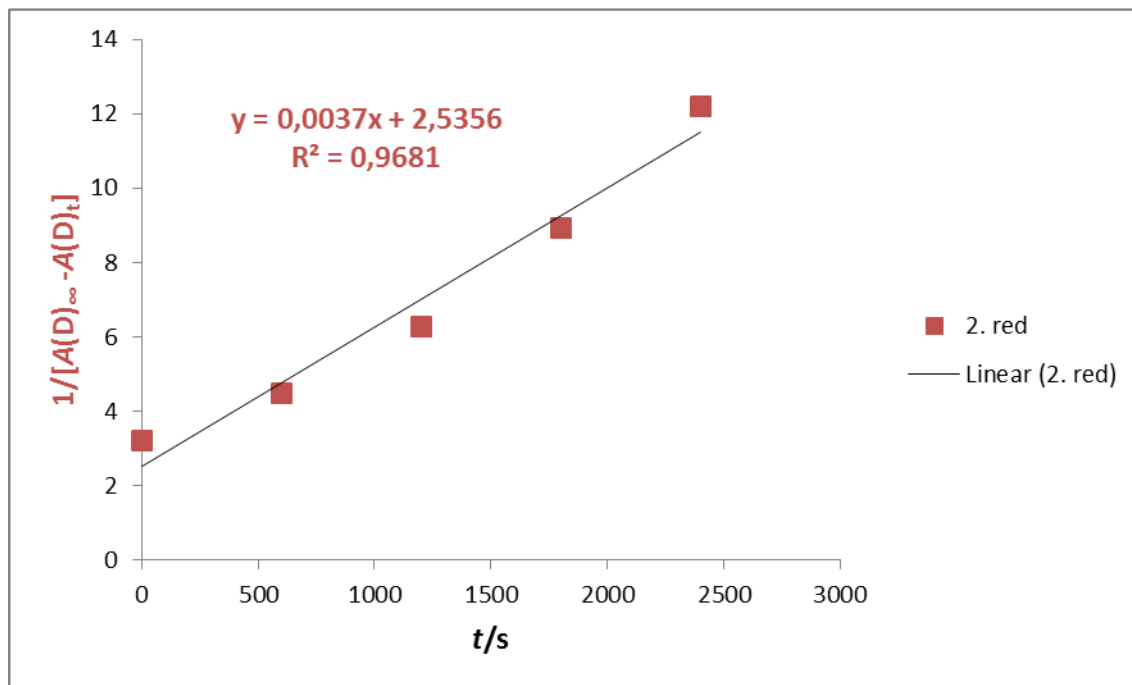
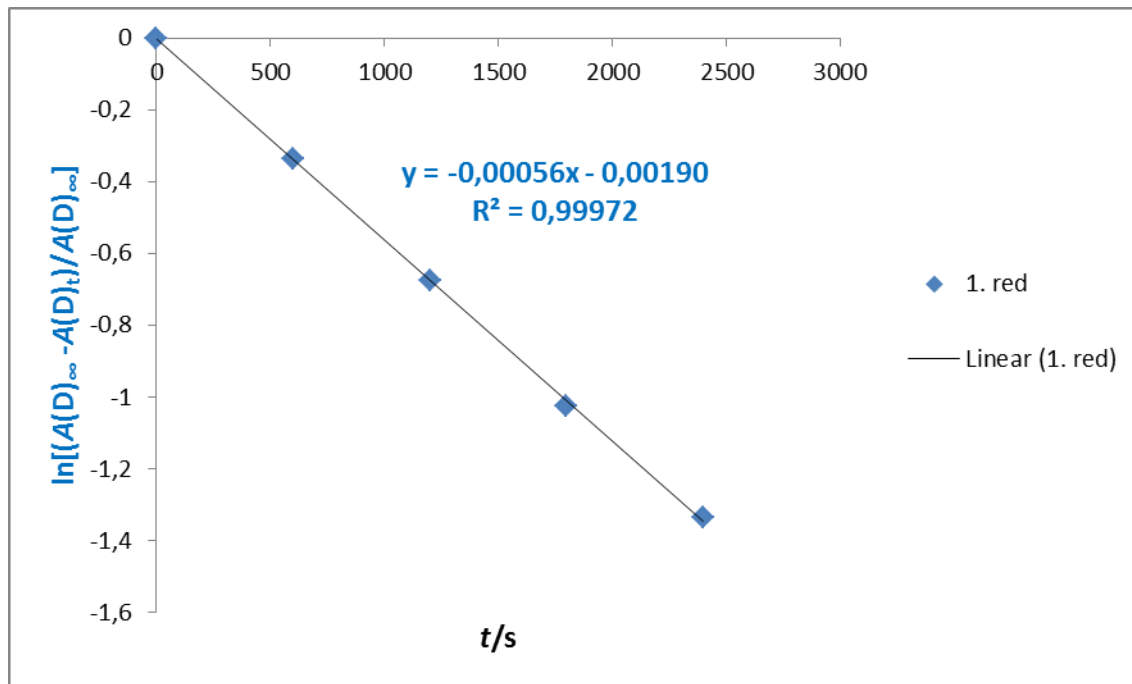
$$\ln \frac{A_{D,\infty} - A_{D,t}}{\varepsilon \cdot l} = \ln \frac{A_{D,\infty}}{\varepsilon \cdot l} - k \cdot t$$

$$\underbrace{\ln \left( \frac{A_{D,\infty} - A_{D,t}}{A_{D,\infty}} \right)}_y = \underbrace{-k \cdot t}_x$$

2. RED

$$\frac{\varepsilon \cdot l}{A_{D,\infty} - A_{D,t}} = \frac{\varepsilon \cdot l}{A_{D,\infty}} + k \cdot t$$

$$\underbrace{\frac{1}{A_{D,\infty} - A_{D,t}}}_y = \frac{1}{A_{D,\infty}} + \underbrace{\frac{k}{\varepsilon \cdot l} \cdot t}_x$$



Iz jednadžbe za kinetiku 1. reda:

$$y = -5,6 \cdot 10^{-4} \cdot x - 1,9 \cdot 10^{-3}$$

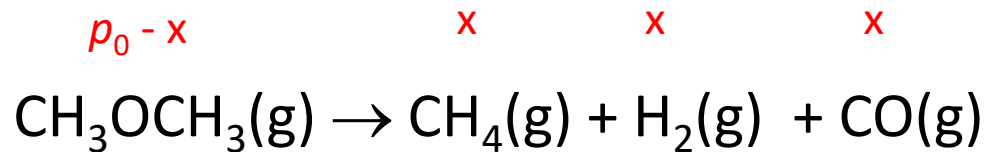
$$\text{nagib} = -k = -5,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

3. Pri 504 °C dimetileter se raspada prema jednadžbi  $\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ . Ukupni tlak reakcijskog sustava praćen je kao funkcija vremena pri čemu su dobiveni sljedeći podaci:

|                               |     |     |      |      |
|-------------------------------|-----|-----|------|------|
| $t / \text{s}$                | 0   | 777 | 1195 | 3155 |
| $p_{\text{uk}} / \text{Torr}$ | 312 | 488 | 562  | 779  |

Odredite red i koeficijent brzine reakcije.



Nije riječ o ravnotežnim tlakovima, nego o tlakovima u vremenu, pa je i  $x$  funkcija vremena:  $x(t)$

$$\ln p_{R,t} = \ln p_{R,0} - k \cdot t \quad 1. \text{ RED}$$

$$\frac{1}{p_{R,t}} = \frac{1}{p_{R,0}} + k \cdot t \quad 2. \text{ RED}$$

$$p_{R,0} = p_{uk,0}$$

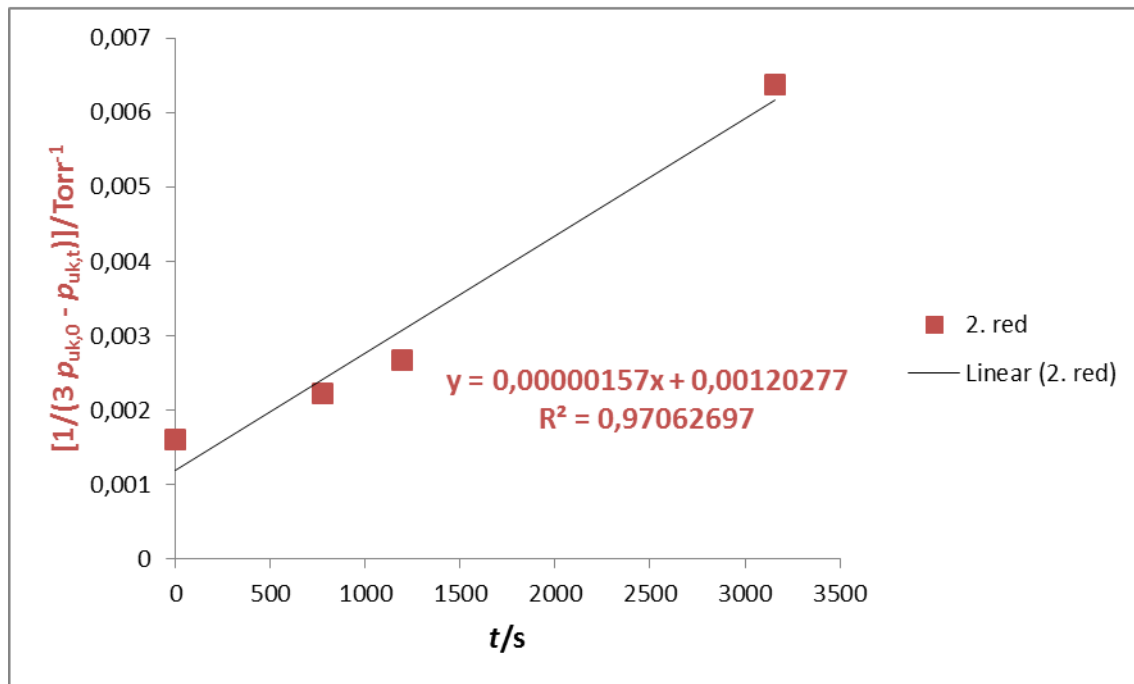
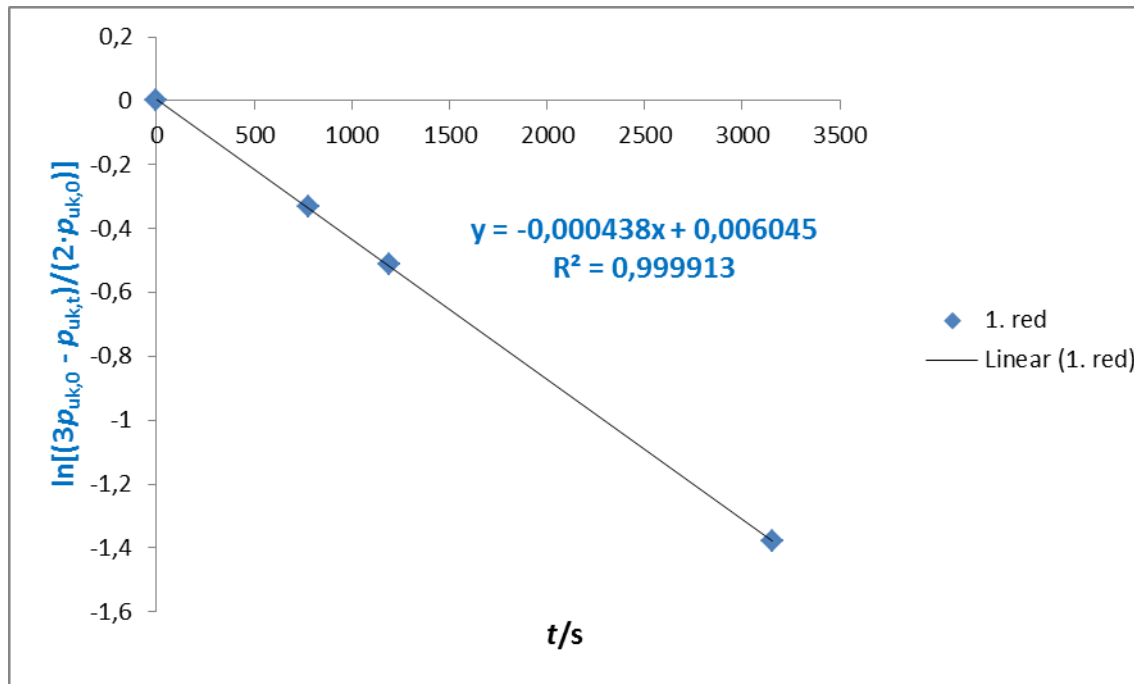
$$p_{R,t} = p_{R,0} - x$$

$$= p_{uk,0} - x = p_{uk,t} - 3x$$

$$2x = p_{uk,t} - p_{uk,0}$$

$$x = \frac{p_{uk,t} - p_{uk,0}}{2}$$

$$p_{R,t} = p_{uk,0} - \frac{p_{uk,t} - p_{uk,0}}{2} = \frac{3p_{uk,0} - p_{uk,t}}{2}$$



4. Mjerene su početne brzine reakcije vezanja glukoze na enzim heksokinazu koncentracije  $1,34 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Ovisnost početne brzine reakcije o koncentraciji glukoze dana je u sljedećoj tablici:

|                                                           |       |         |         |         |
|-----------------------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)/\text{mol dm}^{-3}$ | 0,001 | 0,00154 | 0,00312 | 0,00402 |
| $v_0/\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$                   | 5,0   | 7,6     | 15,5    | 20,0    |

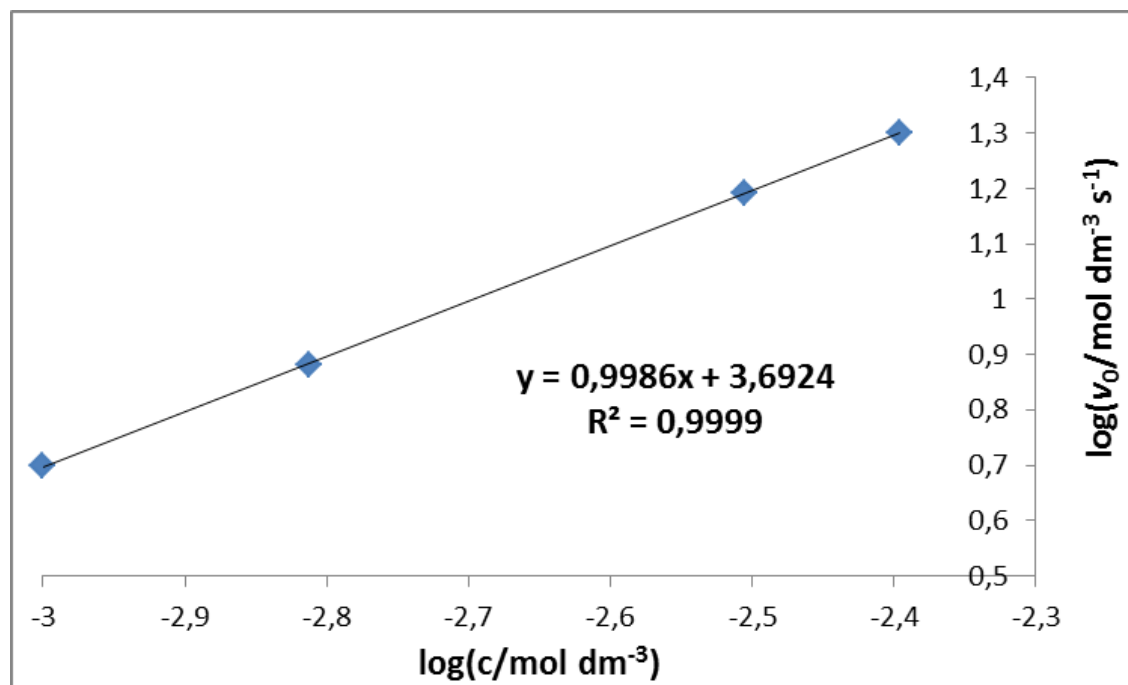
Odredite red i koeficijent brzine navedene reakcije.

Metoda početnih brzina

$$\log v_0 = \log k + n \cdot \log c_0$$



odsječak na y-osi    nagib



Red reakcije:  $n = 0,9986 \approx 1$   
 $k = 10^{3,6294} \text{ s}^{-1} = 4,92 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$

Obratiti pažnju na mjerne jedinice – u ovakvim zadacima mjerna jedinica za  $k$  nije jednaka mjernoj jedinici za brzinu, što bi bilo logično zaključiti iz odsječka – mjernu jedinicu treba izvesti iz osnovnog izraza za zakon brzine ( $n$  u eksponentu!) jer ona ovisi o redu reakcije

5. Brzina reakcije  $A \rightarrow B$  praćena je u temperaturnom području od 700 do 1000 K. Izmjereni koeficijenti brzine reakcije dani su u sljedećoj tablici:

| $T / \text{K}$      | 700   | 730   | 760   | 790   | 810   | 840  | 910  | 1000 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| $k / \text{s}^{-1}$ | 0,011 | 0,035 | 0,105 | 0,343 | 0,789 | 2,17 | 20,0 | 145  |

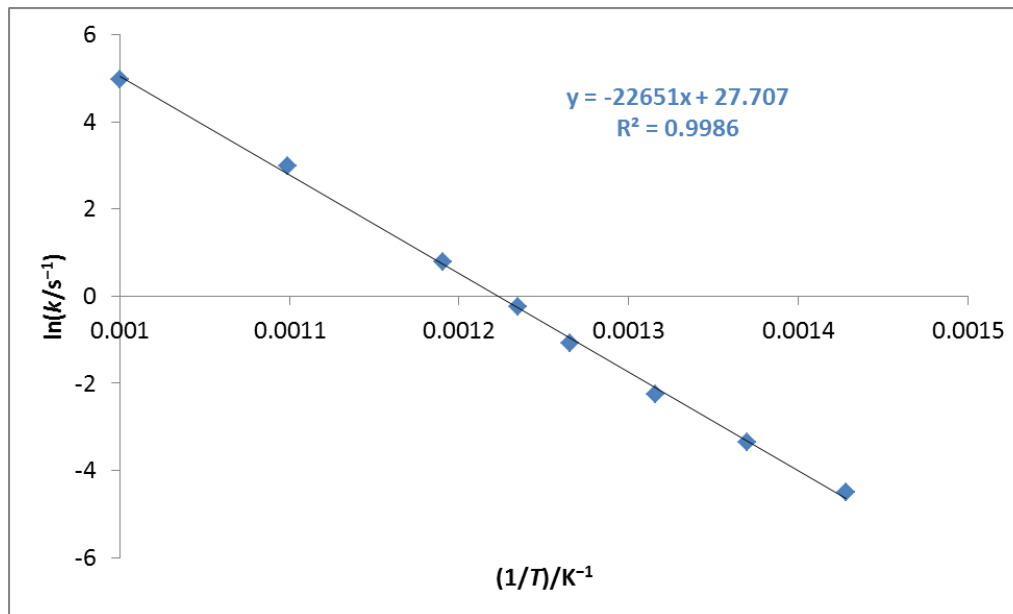
reakcija 1. reda

Odredite energiju aktivacije ( $E_a$ ) i predeksponencijalni faktor ( $A$ ) navedene reakcije te vrijeme polureakcije pri temperaturi 800 K.

Arrheniusova rovnice:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\underbrace{\ln k}_{y} = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_x$$



$$-\frac{E_a}{R} = -22651 \text{ K}$$

$$E_a = 188320 \text{ J mol}^{-1} = 188,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 27,707$$

$$A = e^{27,707} \text{ s}^{-1} = 1,08 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

Iz rovnice rovnice: uvrstí zadanou teplotu, a hledáme koef. rychlosti:

$$\ln(k(800 \text{ K})) = -0,60675$$

$$k(800 \text{ K}) = 0,545 \text{ s}^{-1}$$



$$t_{1/2}(800 \text{ K}) = \frac{\ln 2}{k(800 \text{ K})} = 1,27 \text{ s}$$

6. Izračunajte energiju aktivacije reakcije čija se brzina udvostruči pri povišenju temperature od 293 K na 303 K.

$$\frac{v'}{v} = \frac{k'}{k} = 2$$

Arrheniusova jednačina:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = 2$$

$$\frac{e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = 2$$

$$\frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2} = \ln(2)$$

$$\frac{E_a \cdot T_2 - E_a T_1}{RT_1 T_2} = \ln(2)$$

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln(2)}{T_2 - T_1} = 51162 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 51,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pretpostavka da  $A$  i  $E_a$  ne ovise o temperaturi

7. Za koliko katalizator snizuje energiju aktivacije, ako se ona pri temperaturi od 298 K i inače jednakim uvjetima ubrza 100 puta?

$$E_a - E'_a = ?$$

$$\frac{v'}{v} = 100$$

$$\frac{k'}{k} = 100 = e^{\frac{E_a - E'_a}{RT}}$$

$$\begin{aligned} E_a - E'_a &= RT \cdot \ln(100) = 11410 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 11,4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

8. Koliko puta će se ubrzati reakcija ako se katalizatorom smanji energija aktivacije sa  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  na  $90 \text{ kJ mol}^{-1}$  pri temperaturi od  $298 \text{ K}$ ?

$$\frac{v'}{v} = \frac{k'}{k} = ?$$

$$\frac{k'}{k} = \frac{\cancel{A} \cdot e^{-\frac{E'_a}{RT}}}{\cancel{A} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}}$$

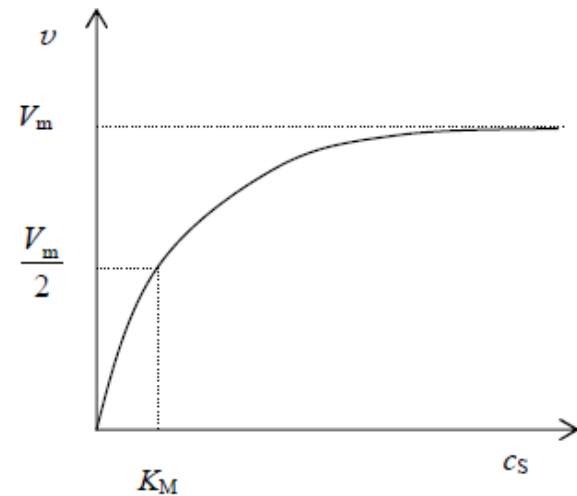
Uz pretpostavku da katalizator ne utječe na iznos predeksponencijalnog faktora, već sam na energiju aktivacije

$$\frac{k'}{k} = e^{\frac{E_a - E'_a}{RT}} = 56,6$$

# ENZIMSKA KINETIKA

$$v = \frac{v_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

Michaelis – Menten  
jednadžba



$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]}$$

Lineweaver-Burk  
linearizacija

$$v = v_{\max} - K_M \cdot \frac{v}{[S]}$$

Eadie-Hofstee  
linearizacija

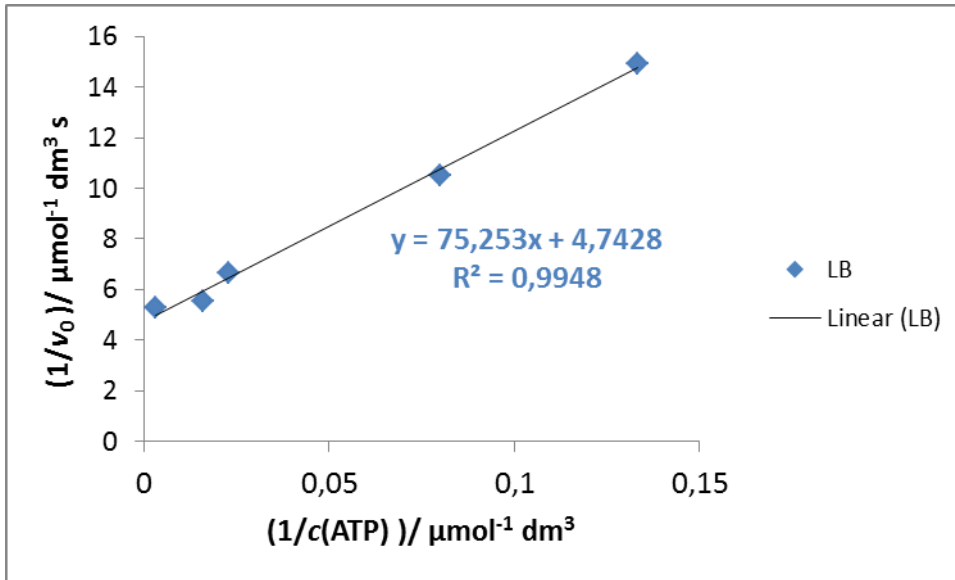
$$\frac{[S]}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} + \frac{1}{v_{\max}} \cdot [S]$$

Hanes-Woolf linearizacija

9. Praćena je kinetika reakcije hidrolize adenozin-trifosfata (ATP) katalizirane miozinom pri 25 °C i pH = 7 te su dobiveni sljedeći podaci:

|                                              |       |       |       |       |       |
|----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $c(\text{ATP}) / \mu\text{mol dm}^{-3}$      | 7,5   | 12,5  | 43,5  | 62,5  | 320   |
| $v_0 / \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ | 0,067 | 0,095 | 0,150 | 0,180 | 0,190 |

Odredite vrijednost konstanti  $K_M$  i  $v_{\max}$  u Michaelis-Menten jednadžbi koristeći se Lineweaver-Burk, Eadie-Hofstee te Hanes-Woolf linearizacijom.

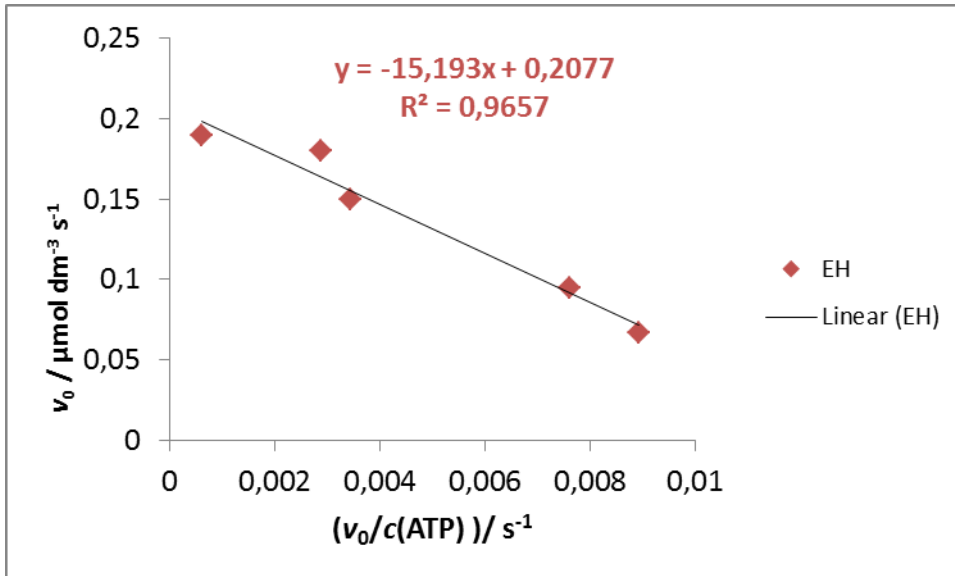


$$\frac{1}{v_{\max}} = 4,7428 \mu\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}$$

$$v_{\max} = 0,211 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$$

$$\frac{K_M}{v_{\max}} = 75,253 \text{s}$$

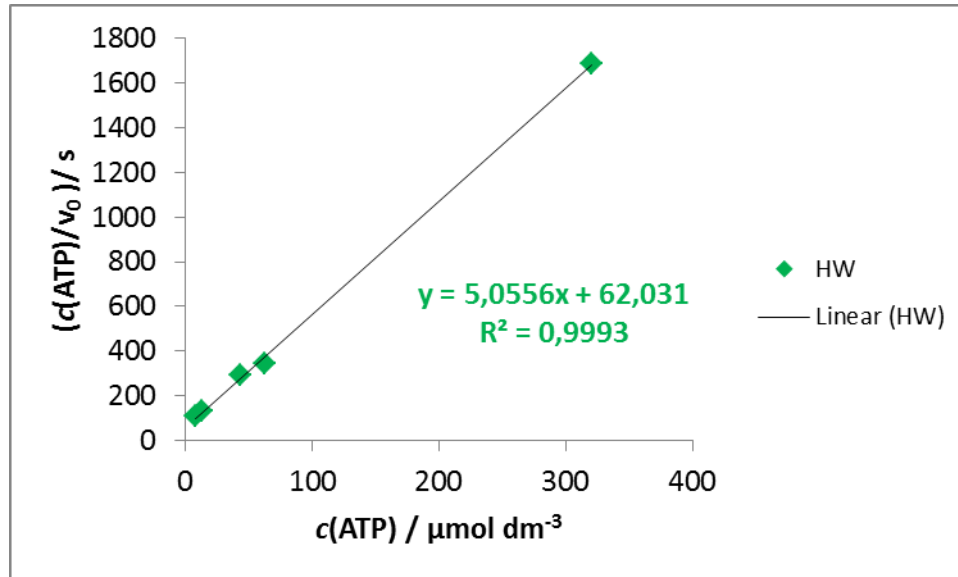
$$K_M = 15,87 \mu\text{mol dm}^{-3}$$



$$v_{\max} = 0,208 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$$

$$-K_M = -15,193 \mu\text{mol dm}^{-3}$$

$$K_M = 15,193 \mu\text{mol dm}^{-3}$$



$$\frac{1}{v_{\max}} = 5,0556 \mu\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}$$

$$v_{\max} = 0,198 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

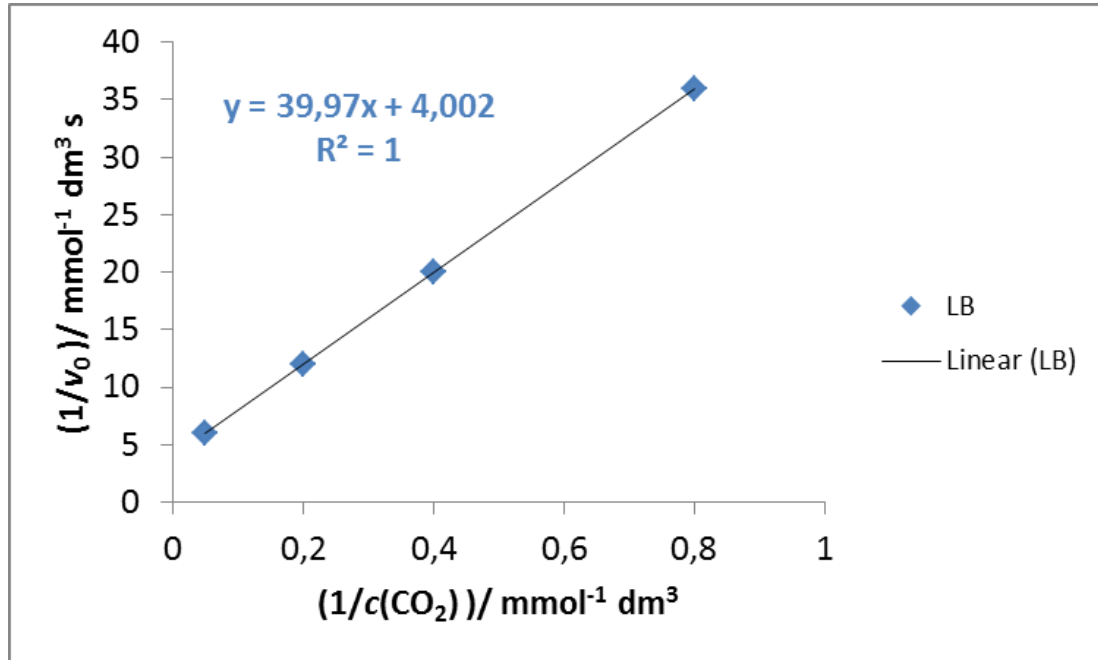
$$\frac{K_M}{v_{\max}} = 62,031 \text{ s}$$

$$K_M = 12,27 \mu\text{mol dm}^{-3}$$

10. Enzim ugljična anhidraza katalizira reakciju hidratacije ugljikova dioksida u crvenim krvnim stanicama pri čemu nastaje hidrogenkarbonatni anion. Kinetika navedene reakcije praćena je pri  $\text{pH} = 7,1$ , temperaturi  $273,5 \text{ K}$  te koncentraciji ugljične anhidraze  $2,3 \text{ nmol dm}^{-3}$  te su dobiveni su sljedeći eksperimentalni podatci:

|                                            |        |        |        |       |
|--------------------------------------------|--------|--------|--------|-------|
| $c(\text{CO}_2) / \text{mmol dm}^{-3}$     | 1,25   | 2,5    | 5      | 20    |
| $v_0 / \text{mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ | 0,0278 | 0,0500 | 0,0833 | 0,167 |

Odredite katalitičku efikasnost ugljične anhidraze pri navedenoj temperaturi. Koristite Lineweaver-Burk linearizaciju.



$$\frac{1}{v_{\max}} = 4,002 \text{ mmol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}$$

$$v_{\max} = 0,250 \text{ mmol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$$

$$\frac{K_M}{v_{\max}} = 39,97 \text{ s}$$

$$K_M = 9,99 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$k_{cat} = \frac{v_{max}}{[E]} \quad \text{Katalitička konstanta}$$

$$\varepsilon = \frac{k_{cat}}{K_M} = \frac{v_{max}}{[E] \cdot K_M} \quad \text{Katalitička efikasnost}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{0,250 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{2,3 \text{ nmol dm}^{-3} \cdot 9,99 \text{ mmol dm}^{-3}} \\ &= 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ nmol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$