

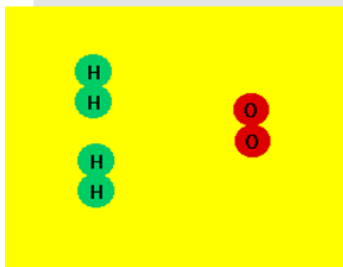
In the reaction $A + B \rightarrow C$

$$\text{rate} = k[A]^m [B]^n$$

Хемиска Кинетика

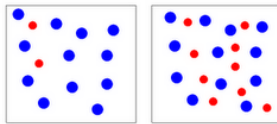
ХЕМИСКАТА КИНЕТИКА е дел од **Физичката Хемија** што ни дава податоци за **факторите од кои зависи брзината на хемиските реакции** и за **математичките изрази со кои се дефинира брзината на хемиските реакции**

-треба да се потсетиме за општиот дел од оваа лекција од курсот по Општа и Неорганска Хемија -теорија на судири кај хемиските реакции

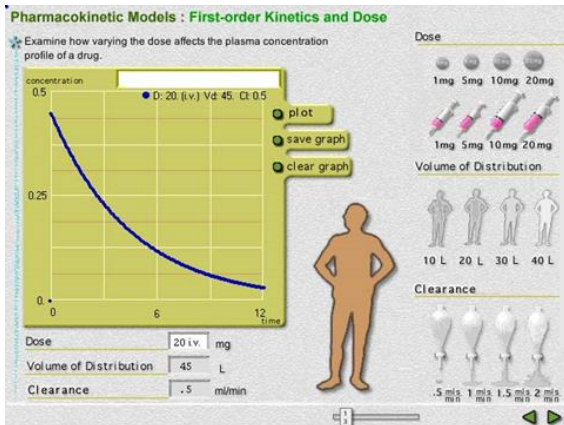
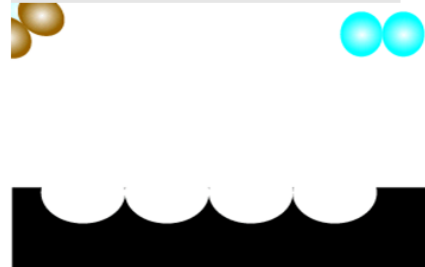


Effect from Concentration

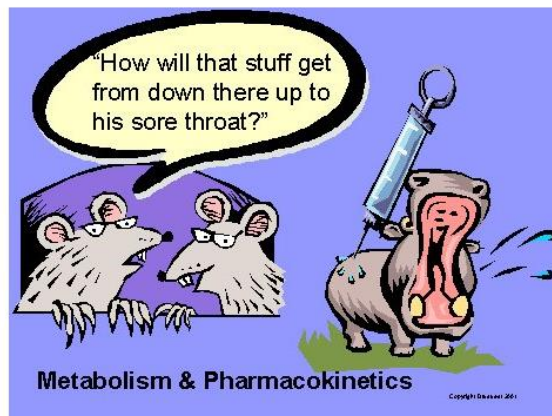
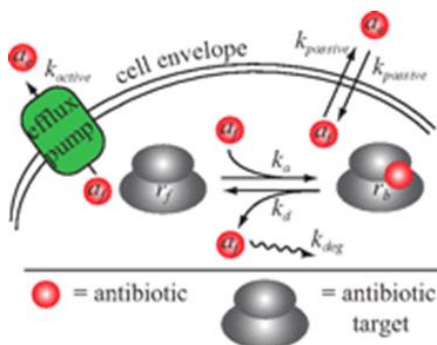
• Red ball colliding with a blue for chemical reaction to take place.



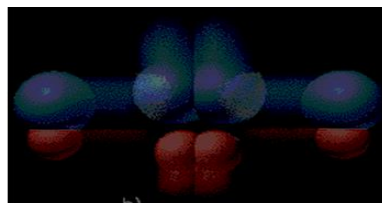
- Increasing the number of red balls per unit volume (concentration).
- Probability of effective collision between red and blue balls is higher.



Оваа лекција е екстремно битна во фармакокинетиката за да се утврди стабилноста на лековите и механизмот на дејствувањето на лековите во организмот



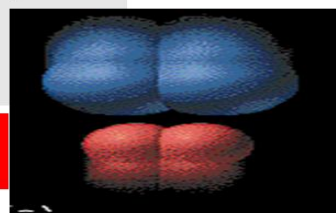
Ефективен судир



За да дојде до хемиска реакција помеѓу две Молекули НЕОПХОДНО е да дојде До СУДИР помеѓу молекулите, ама и судирите МОРА ДА БИДАТ ЕФЕКТИВНИ.

Пример за ефективен судир при кој може да дојде до хемиска реакција т.е. прераспределба на енергијата кинетичка на врските и формирање на нови врски

Неефективен судир



ШТО Е Хемиската Кинетика?

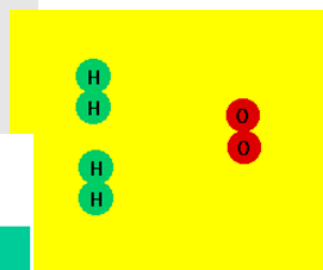
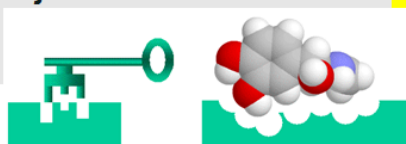
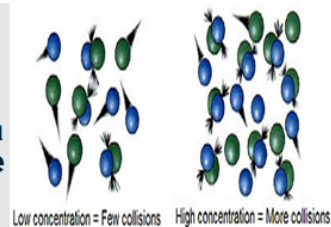
- **Хемиската кинетика** е дел од физичката хемија што ја изучува **брзината** со која се одвиваат хемиските процеси и законите што ја опишуваат брзината на тие процеси.
- Покај информациите за брзината со која се одвиваат хемиските реакции, хемиската кинетика дава и одредени информации и за механизмот на хемиските реакции (поточно *како* се случува хемиската реакција).

Пеглед на термините во хемиската кинетика

Брзина на хемиските реакции	Како ги мериме брзините.
Закон за брзината на хемиските реакции	Како брзината на хем. Реакции зависи од количествата на реактантите.
Интегриран Закон за брзината на хемиските реакции	Како ќе ги пресметаме количествата на реактантите што преостанале во системот, или пак времето што е потребно за да се постигне определена количина.
Полу-живот	Колку време треба да помине за да изреагира 50% од реактантите.
Арениусова равенка	Како константата на брзината на хемиската реакција се менува со температурата T.
Механизми	Ги поврзува брзините на хем. реакции и процесите на молекуларно ниво.

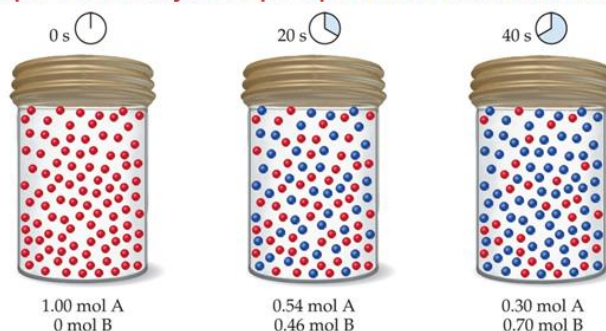
Фактори што влијаат врз брзината на хемиските реакции

- **Концентрација на реактантите**
 - Како концентрацијата на реактантите се зголемува, се зголемува веројатноста за судири помеѓу молекулите од реактантите, а со тоа се зголемува и брзината на хемиските реакции.
- **Температурата**
 - При повисоки температури, молекулите на реактантите имаат поголема кинетичка енергија, се движат побрзо, и се судираат многу почесто, што доведува до зголемување на брзината на хемиските реакции.
- **Катализатори**
 - Супстанции што доведуваат до забрзување на хем. Реакции со намалување на енергијата на активација.



Брзина на хемиските реакции

-да се подсетиме од курсот по Општа и Неорганска Хемија за фактори што влијаеа врз брзините на хемиските реакции



Пр. Нека имаме Реакција од типот $A \longrightarrow B$

Брзините на хемиските реакции **може да се определат со набљудување и мерење на промените во концентрациите или на реактантите (или на продуктите) како функција од времето.** Еден **израз** за математичко претставувањ на брз на хем. реакција е $-\Delta[A]/\Delta t$,

каде $[A]$ е рамнотежна конц. на реактантот A

Брзина на хемиските реакции

-Конкретен пример: како модел што ќе го разгледуваме го земаме системот на добивање на бутанол од бутил хлорид и вода



Time, t (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ M
0.0	0.1000
50.0	0.0905
100.0	0.0820
150.0	0.0741
200.0	0.0671
300.0	0.0549
400.0	0.0448
500.0	0.0368
800.0	0.0200
10,000	0

Во оваа реакција, концентрацијата на butyl chloride, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, е мерена при различни времиња, t .

Брзина на хемиските реакции



Time, t (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ (M)	Average Rate, mol/s
0.0	0.1000	
50.0	0.0905	1.9×10^{-4}
100.0	0.0820	1.7×10^{-4}
150.0	0.0741	1.6×10^{-4}
200.0	0.0671	1.4×10^{-4}
300.0	0.0549	1.22×10^{-4}
400.0	0.0448	1.01×10^{-4}
500.0	0.0368	0.80×10^{-4}
800.0	0.0200	0.560×10^{-4}
10,000	0	

Просечната брзина на хем. Реакција (на англиски average rate) при секој временски интервал се пресметува како промена во концентрацијата поделена со промената во времето

$$\text{average rate} = -\frac{\Delta [\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t}$$

$$\text{average rate} = \frac{\Delta [\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = \frac{0.1000 - 0.0905 \text{ M}}{50.0 - 0.0 \text{ s}}$$

Брзина на хемиските реакции



Time, t (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ (M)	Average Rate (M/s)
0.0	0.1000	1.9×10^{-4}
50.0	0.0905	1.7×10^{-4}
100.0	0.0820	1.6×10^{-4}
150.0	0.0741	1.4×10^{-4}
200.0	0.0671	1.22×10^{-4}
300.0	0.0549	1.01×10^{-4}
400.0	0.0448	0.80×10^{-4}
500.0	0.0368	0.560×10^{-4}
800.0	0.0200	
10,000	0	

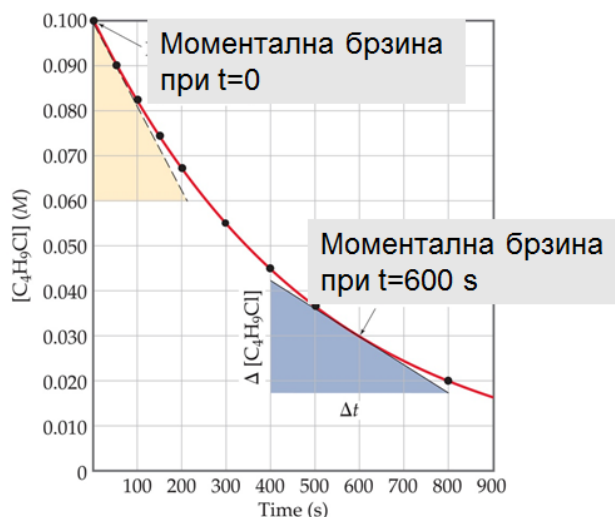
- Како што може да забележиме од табелата, како реакцијата протекува, просечната брзина на хем. реакција **се намалува**.

- Тоа е така затоа што како реакцијата напредува, така се повеќе ги трошиме реактантите и бројот на судири на молекулите од реактантите во единица време е се помал.

Брзина на хемиските реакции



- Ако ја нацртаме зависноста на концентрацијата од времето за реакцијата што ја зедовме како модел ќе добиеме крива како на сликата десно
- нагибот на тангентата на кривата на било која точка е моменталната брзина на хемиската реакција

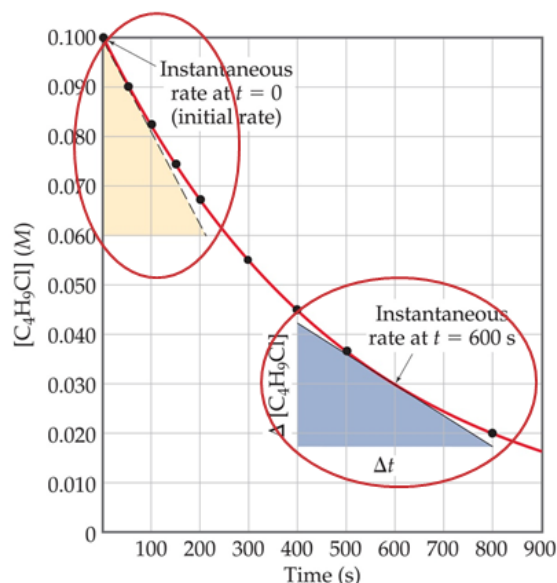


$$\frac{\Delta [A]}{\Delta t} \Rightarrow \frac{d[A]}{dt}$$

Брзина на хемиските реакции



- Како протекува времето, реакцијата е се побавана (нагибот на тангентите е се помал колку времето на реакција одминува), а тоа е така бидејќи концентрацијата на реактантите се намалува.

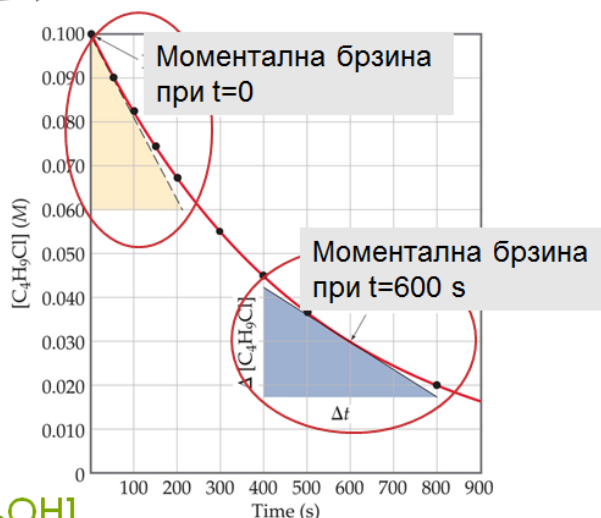


$$\frac{\Delta [A]}{\Delta t} \Rightarrow \frac{d[A]}{dt}$$

Брзина на хемиските реакции и Стехиометрија



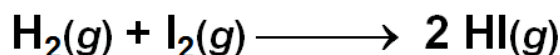
- Во оваа реакција, односот на реактантот $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ и продуктот $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ е 1:1.
- Тоа значи дека брзината на исчезнување на $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ е иста со брзината на појавување на $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ во системот



$$\text{Брзина} = \frac{-\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]}{\Delta t}$$

Брзина на хемиските реакции и Стехиометрија

- А што ако односот не е 1:1?



- Овдека, 2 mol HI се добиваат при реакција на
- 1 mol H₂ и 1 mol I₂. Според тоа,

$$rate = -\frac{\Delta [\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta [\text{HI}]}{\Delta t}$$

Брзина на хемиските реакции и Стехиометрија

- Ако генерализираме, да разгледуваме еден општ случај на реакција запишан како



$$rate = -\frac{1}{a} \frac{\Delta [\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta [\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta [\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta [\text{D}]}{\Delta t}$$

Реактанти (се намалува „-“) Продукти (се зголемува „+“)

ЗАВИСНОСТ НА БРЗИНАТА НА ХЕМИСКАТА РЕАКЦИЈА ОД КОНЦЕНТРАЦИЈАТА

Секоја реакција си има сопствена равенка што ја дава зависноста на нејзината брзина како функција од концентрацијата на реактантите.

⇒таа зависност се вика Закон за брзината на таа хемиска реакција

За да го опеделиме законот за брзината на дадена хем. реакција треба да ги мериме брзините на таа хем. реакција при различни почетни концентрации на реактантите.

Концентрација и брзина

Experiment Number	Initial NH_4^+ Concentration (M)	Initial NO_2^- Concentration (M)	Observed Initial Rate (M/s)
1	0.0100	0.200	5.4×10^{-7}
2	0.0200	0.200	10.8×10^{-7}
3	0.0400	0.200	21.5×10^{-7}
4	0.0600	0.200	32.3×10^{-7}
5	0.200	0.0202	10.8×10^{-7}
6	0.200	0.0404	21.6×10^{-7}
7	0.200	0.0606	32.4×10^{-7}
8	0.200	0.0808	43.3×10^{-7}

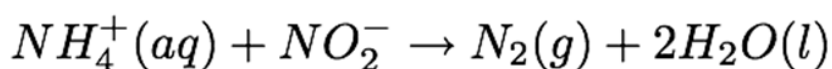
Пр. реакција $\text{NH}_4^+(aq) + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$

Спореди ги експериментите 1 и 2:

кога концентрацијата на $[\text{NH}_4^+]$ двојно се зголемува, исто така и брзината на реакцијата се зголемува двојно.

Концентрација и брзина

Experiment Number	Initial NH_4^+ Concentration (M)	Initial NO_2^- Concentration (M)	Observed Initial Rate (M/s)
1	0.0100	0.200	5.4×10^{-7}
2	0.0200	0.200	10.8×10^{-7}
3	0.0400	0.200	21.5×10^{-7}
4	0.0600	0.200	32.3×10^{-7}
5	0.200	0.0202	10.8×10^{-7}
6	0.200	0.0404	21.6×10^{-7}
7	0.200	0.0606	32.4×10^{-7}
8	0.200	0.0808	43.3×10^{-7}



Слично, спореди ги експериментите 5 и 6:

кога $[\text{NO}_2^-]$ двојно се зголемува, двојно се зголемува и брзината на реакцијата

Концентрација и брзина

$$\text{rate} \propto [\text{NH}_4^+]$$

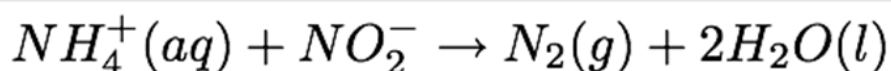
Терминот „rate“ = значи „брзина,,

$$\text{rate} \propto [\text{NO}_2^-]$$

$$\text{rate} \propto [\text{NH}_4^+] [\text{NO}_2^-]$$

$$\text{rate} = k [\text{NH}_4^+] [\text{NO}_2^-]$$

Последната равенка се нарекува **ЗАКОН ЗА БРЗИНАТА**, а физичката величина „ k “ е константа на брзината на разгледуваната хем. реакција:



ЗАКОНИ ЗА БРЗИНАТА НА ХЕМИСКИТЕ РЕАКЦИИ

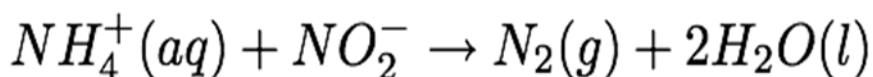
Секој закон за брзината на дадена хемиска реакција ни покажува како брзината на таа хемиска реакција зависи од концентрациите на реактантите.

- За реакции во гасна фаза, наместо концентрација [A] се употребува парцијален притисок P_A
- Во секоја равенка за брзина на хем. Реакции постои една константа на брзината на хем. Реакција што се бележи со „ k „. „ k „ е константа што има *специфична вредност* за секоја реакција

$$\text{rate} = k [\text{NH}_4^+] [\text{NO}_2^-]$$

- Врдноста на „ k „ се определува експериментално

Терминот „константа“ е релативен, затоа што вредноста на k е специфична за секоја една реакција и таа зависи од температурата T



- Експонентите **што се наоѓаат** на термовите од концентрацијата на секој реактант во равенките за брзината на хемиските реакции **ни го даваат РЕДОТ** на реакцијата во однос на секој реактант.

- Така, реакцијата што ја зедеме како модел е

Прв ред во однос на $[\text{NH}_4^+]$

Прв ред во однос на $[\text{NO}_2^-]$

$$\text{rate} = k [\text{NH}_4^+]^1 [\text{NO}_2^-]^1$$

- ВКУПНИОТ ред на хемиската реакција е едноставно сума на експонентите на секој од термовите на концентрациите на реактантите во изразот за законот за брзината
- Значи разгледуваната реакција во целост е од **ВТОР РЕД**.

Интегрирани закони за брзините на хемиските реакции

Да земеме една едноставна реакција од 1 ред: $A \rightarrow B$
 $rate = k [A]$ или во диференцијална форма $-\frac{d[A]}{dt} = k [A]$

Заинтересирани сме да знаеме „Колку од реактантот А преостанал во системот после некое време t ? Тоа го добиваме со интегрирање на изразот $-\frac{d[A]}{dt} = k [A]$

$$-d[A] = k [A] dt$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = - \int k dt$$

Интегрирани закони за брзините на хемиските реакции

Интегрираната форма за еден закон за реакција од прв ред е дадена со изразот:

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

Или ако се преуреди:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$[A]_0$ е почетната концентрација на А ($t=0$).
 $[A]_t$ е концентрацијата на А што преостанала во системот при дадено време t , во текот на хемиската реакција.

Интегрирани закони за брзините на хемиските реакции

Со преуредување на оваа равенка се добива...

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln [A]_t - \ln [A]_0 = -kt$$

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

...што има форма $y = ax + b$

Реакции од прв ред

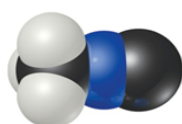
$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

Доколку имаме реакција од прв ред, графикот на зависност на $\ln [A]_t$ vs. t ќе биде линеарна права со нагиб кој ќе има вредност еднаква на $-k$.

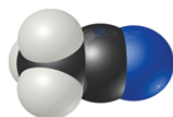
Тоа значи дека треба да нацртаме графичка зависност (график) за да го определиме експериментално РЕДОТ на хемиската реакција.

Реакции од прв ред

Претворање на methyl isonitrile во acetonitrile.



Methyl isonitrile



Acetonitrile

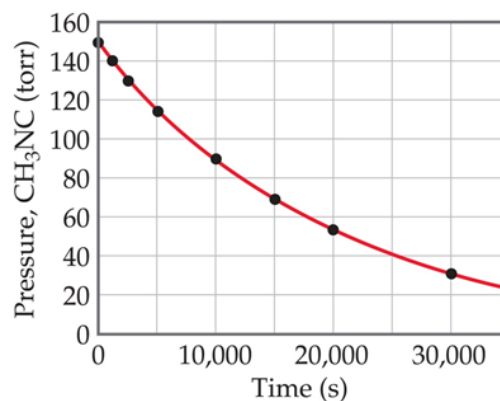


Како знаеме дека оваа реакција е од прв ред?

Реакции од прв ред

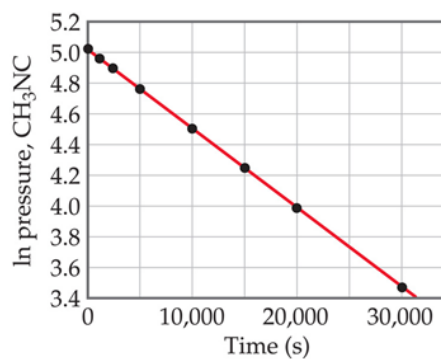
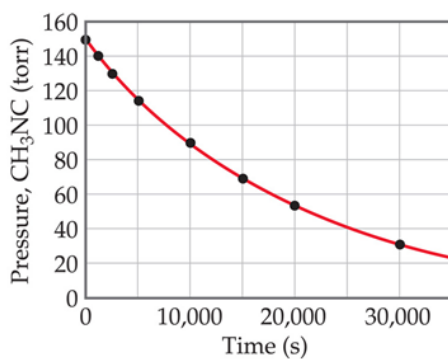


Податоците за оваа реакција се добиени при $T = 198.9^\circ \text{C}$.



Измери ја брзина= $k[\text{CH}_3\text{NC}]$ за сите временски интервали?

Реакции од прв ред



$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

- Кога $\ln P$ (P -притисок, бидејќи се работи за реакција во гасна состојба) ќе се нацрта како функција од времето, се добива права линија.
 - Реакцијата е од прв ред.
 - k е негативната вредност на нагибот: $5.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Реакции од втор ред

Слично како и при изведувањето на законот за брзината на реакции од прв ред, со интегрирање на изразот за реакција што е од втор ред во однос на реактантот А: Модел за таква реакција од втор ред е



$$rate = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

Со преуредување и интегрирање се добива:

$$\frac{1}{[A]_t} = -kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Пак добиваме

форма на равенка од линеарен тип

$$y = ax + b$$

Реакции од втор ред

$$\frac{1}{[A]_t} = -kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Така, ако реакцијата е од втор ред во однос на А, графикот на зависноста на $1/[A]$ vs. t ќе биде права линија што ќе има нагиб еднаков на $-k$.

За прв ред: $\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$

Да запамтουμε: Ако реакцијата беше од прв ред, тогаш графикот на $\ln [A]_t$ vs. t беше права линија со нагиб еднаков на $-k$.

Експериментален пример за определување на ред на реакција

Распаѓањето на NO_2 на $300\text{ }^\circ\text{C}$ може да се претстави со равенката



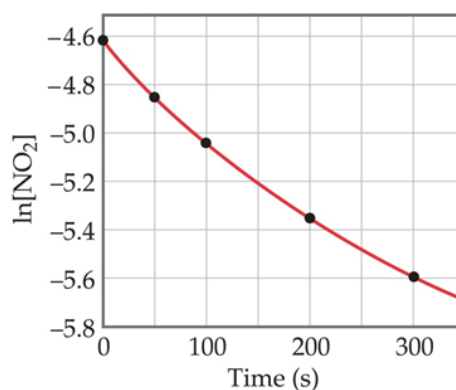
при што се добиваат следните податоци:

Time (s)	$[\text{NO}_2], M$
0.0	0.01000
50.0	0.00787
100.0	0.00649
200.0	0.00481
300.0	0.00380

Определување на ред на реакција

Ако ја нацртаме зависноста на $\ln [\text{NO}_2]$ vs. t се добива:

- Графикот *НЕ Е права линија*, што значи дека реакцијата *НЕ* е од прв ред во однос на $[A]$.

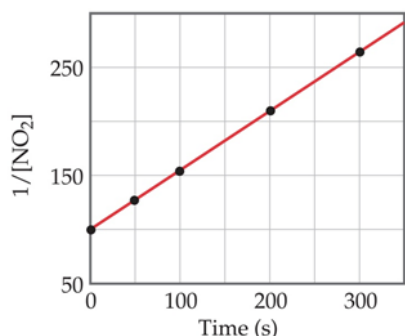


Time (s)	$[\text{NO}_2], M$	$\ln [\text{NO}_2]$
0.0	0.01000	-4.610
50.0	0.00787	-4.845
100.0	0.00649	-5.038
200.0	0.00481	-5.337
300.0	0.00380	-5.573

Не е во согласност со изразот за реакција од прв ред:

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

Реакција од втор ред



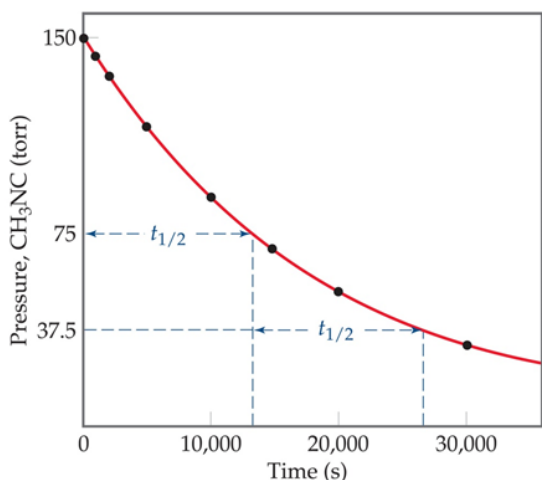
Ако сега ја нацртаме зависноста $1/[NO_2]$ vs. t го добиваме графикот лево.

$$\frac{1}{[A]_t} = -kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Time (s)	$[NO_2]$, M	$1/[NO_2]$
0.0	0.01000	100
50.0	0.00787	127
100.0	0.00649	154
200.0	0.00481	208
300.0	0.00380	263

- Оваа зависност Е ПРАВА ЛИНИЈА. Тоа значи дека реакцијата е од ВТОР РЕД во однос на $[NO_2]$.

Време на полу-живот-мноооооооооу битен параметар за времето на дејство на лековите



- Времето на полу-живот (на англиски Half-life) се дефинира како време што е потребно за да концентрацијата на реактантот во системот се намали на половина од почетната вредност.
- Бидејќи вредноста на $[A]$ при $t_{1/2}$ е половина од почетната вредност на $[A]$,

$$[A]_t = 0.5 [A]_0.$$

Време на полу-живот

За реакции од прв ред, замени го изразот $[A]_t=0.5 [A]_0$ во интегрираната форма на законот за брзината и ќе се добие:

$$\ln \frac{0.5 [A]_0}{[A]_0} = -kt_{\frac{1}{2}} \quad \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \rightarrow \begin{array}{l} \text{Во овој израз} \\ \text{Замени} \\ [A]_t=0.5 [A]_0 \end{array}$$

$$\ln(0.5) = -kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\ln(0.5) = -0.693$$

$$-0.693 = -kt_{1/2} / \times (-1)$$

$$0.693/k = t_{1/2}$$

$$\frac{0.693}{k} = t_{\frac{1}{2}}$$

ЗАПАМТИ: За реакции од ПРВ РЕД, времето на полуживот НЕ ЗАВИСИ од почетната концентрација на реактантот $[A]_0$.

Време на полуживот за реакции од Втор Ред

За реакции од втор ред, замени го изразот

$[A]_t=0.5 [A]_0$ во равенката за интегрираниот закон за реакции од втор ред.

$$\frac{1}{0.5 [A]_0} = kt_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{[A]_0} \quad \frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad \begin{array}{l} \text{Замени} \\ [A]_t=0.5 [A]_0 \end{array}$$

$$\frac{2}{[A]_0} = kt_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{[A]_0}$$

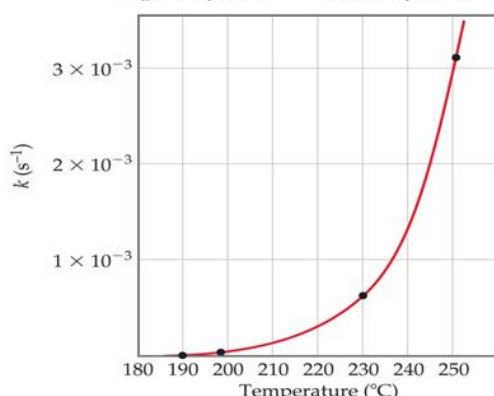
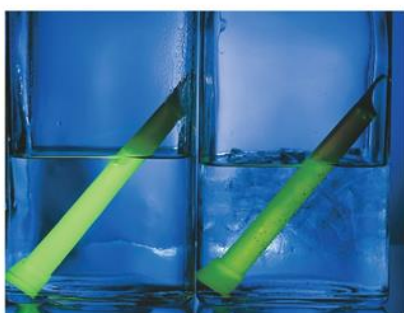
$$\frac{1}{k [A]_0} = t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{\frac{1}{2}}$$

Преглед на законите за брзината на хемиските реакции

	Прв ред	Втор Ред	Втор ред A+B
Закон за брзина	$rate = -k [A]$	$rate = -k [A]^2$	$rate = -k [A] [B]$
Интегриран закон	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	комплициран
полуживот	$\frac{0.693}{k} = t_{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{k [A]_0} = t_{\frac{1}{2}}$	комплициран

Зависност на брзината на хемиските реакции од Температурата



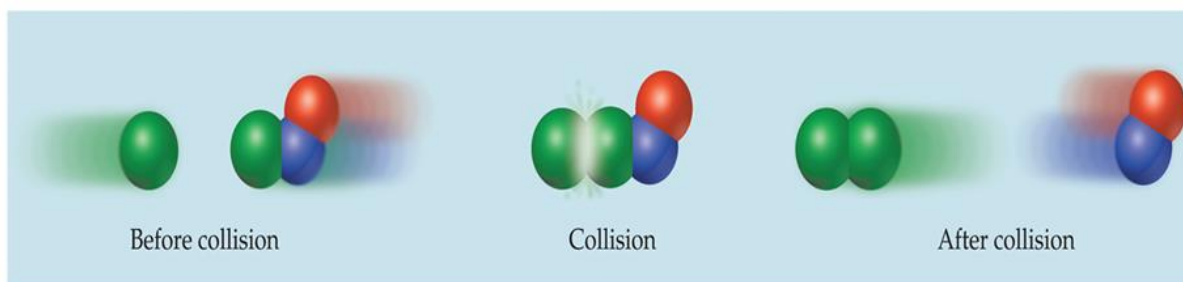
- Генерално, со зголемување на температурата се зголемува и брзината на хемиските реакции.
- Тоа е така затоа што константата на брзината на хемиските реакции k зависи од температурата. Ќе видиме подоцна каква е таа зависност

За да дојдеме до температурната зависност на брзината на хем. реакции, треба да се подсетиме за **МОДЕЛ НА СУДИРИ КАЈ ХЕМИСКИТЕ РЕАКЦИИ-**

- При секоја хемиска реакција, доаѓа до кинење на врските во молекулите на реактантите, при што се формираат нови врски во фазата на добивање на продукти.
- Молекулите може да реагираат само доколку се судрат помеѓу себе.

Модел за судири

Покрај тоа, за да се случи хемиска реакција, молекулите што се судираат **МОРА** да се **ОРИЕНТИРАНИ ПРАВИЛНО** и судирите да имаат **ДОВОЛНА ЕНЕРГИЈА** со цел да дојде до кинење на врските и креирање на други врски.



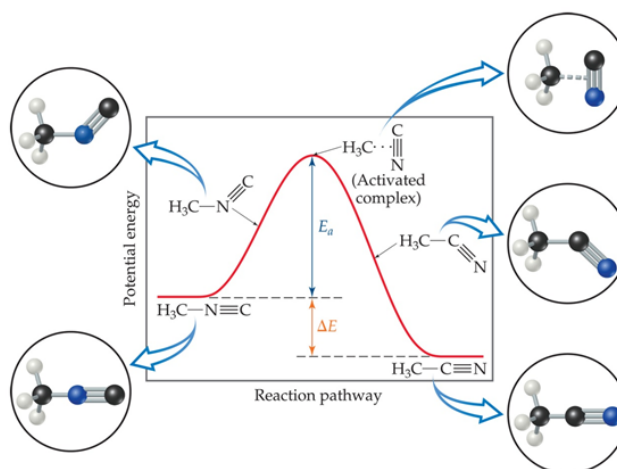
Енергија на Активација

- Со други зборови, секогаш постои МИНИМАЛНА КОЛИЧИНА на ЕНЕРГИЈА што е неопходна за да една реакција се одвива. Таа енергија се нарекува ЕНЕРГИЈА НА АКТИВАЦИЈА, E_a .
- Тоа е исто како кога топчето за голд сакаме да го префрлиме преку препреката. Ако топчето нема доволно енергија (брзина), тоа нема да помине преку успонот. Според тоа, и хемиската реакција не може да се одвива се додека молекулите не поседуваат доволна енергија за да ја преминат бариерата наречена енергијата на активација.



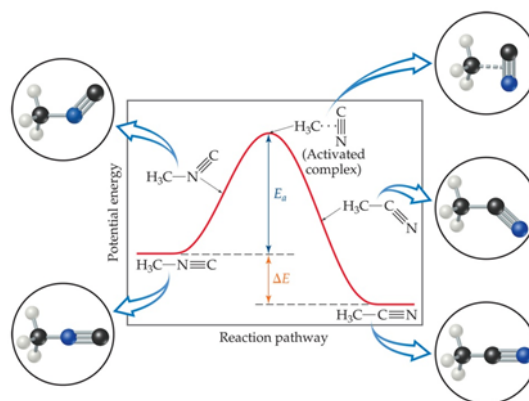
Дијаграм на реакциони координати

Секогаш е корисно да се визуализираат енергетските промени при една реакција низ т.н. дијаграм на реакциони координати како на пример за оној на реакцијата на реаранжирање на methyl isonitrile.



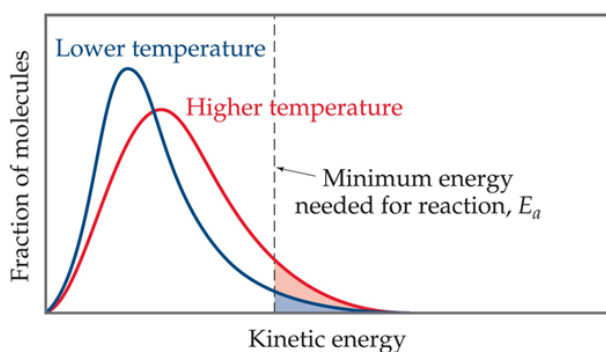
Дијаграм на реакциони координати

- Овие дијаграми ги прикажуваат енергиите на реактантите и продуктите (а тоа значи и ΔE).
- Највисоката точка на дијаграмот е т.н. преодна состојба.



- Молекулата што постои во оваа преодна состојба се нарекува **АКТИВИРАН КОМПЛЕКС**.
- Енергетската разлика помеѓу реактантите и активираниот комплекс е Енергијата на Активација (енергетската бариера) за таа реакција.

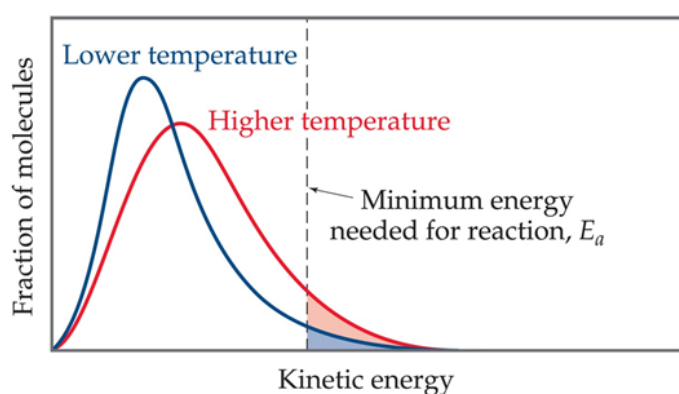
Maxwell–Boltzmann-ова распределба на енергијата на молекулите



- При секоја една температура, постои широка распределба во кинетичките енергии на молекулите до дадениот систем.

- Како што учевме, температурата е мерка за средната кинетичка енергија на молекулите во еден систем.

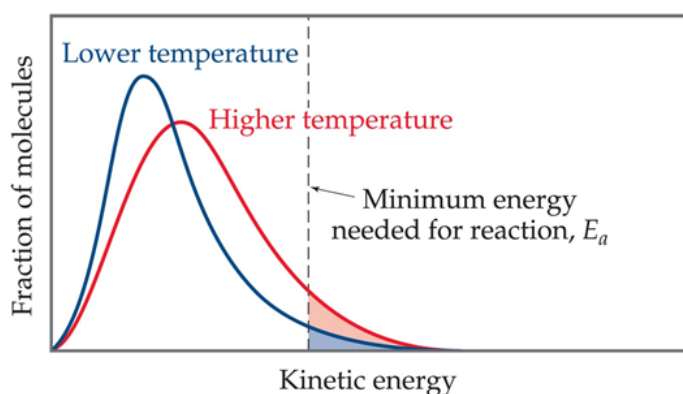
Maxwell–Boltzmann-ова распределба



- Со зголемување на температурата, доаѓа до проширување на кривата на зависноста на бројот на молекули што имаат дадена кинетичка енергија.
- Така, при повисоки температури, поголема популација на молекули имаат поголема кинетичка енергија.

Maxwell–Boltzmann-ова распределба на енергиите на молекулите во зависност од T

- Ако испрекинатата линија ја претставува активационата енергија, тогаш како температурата се зголемува, така се зголемува и фракцијата на молекули што ќе може да ја премината активационата енергетска бариера.



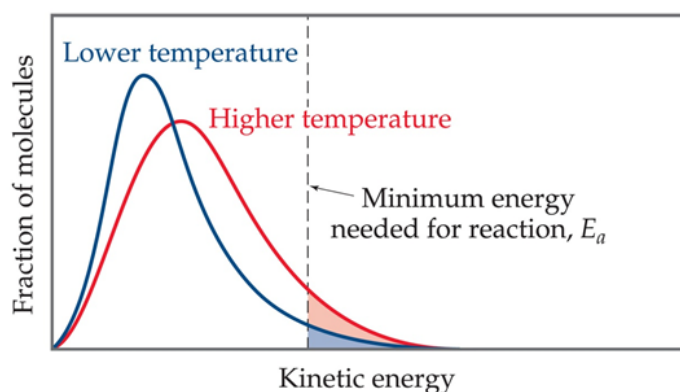
- Како резултат на тоа, се зголемува и брзината на хемиската реакција.

Maxwell–Boltzmann-ова распределба на енергиите во зависност од T

Оваа фракција на молекули f може да се определи од изразот:

$$f = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Каде R е универзалната гасна константа, а T е температурата во Келвини .



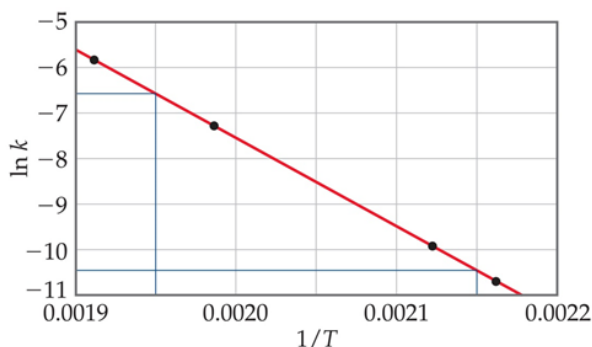
Arrhenius-ова равенка

Svante Arrhenius го извел математичкиот израз помеѓу константата на брзината на хемиската реакција k и енергијата на активација E_a и тој израз има форма

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

каде A е фактор на зачестеност, и тоа е број што ни ја покажува веројатноста дека еден судир меѓу молекулите ќе се случи во кој ќе има правилна ориентација на молекулите што се судираат.

Arrhenius-ова равенка



Ако направиме природно логаритмирање од двете страни на равенката се добива

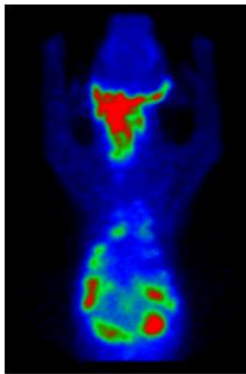
$$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

$$y = ax + b$$

Равенката $y = ax + b$ е равенка на линеарна права. Ако вредноста на k експериментално се определи при неколку различни температури, тогаш енергијата на активација E_a МОЖЕ да се пресмета од нагибот на зависноста $\ln k$ vs. $1/T$.

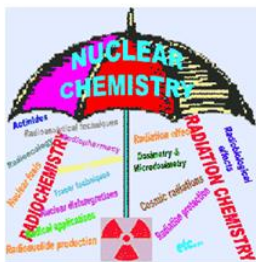
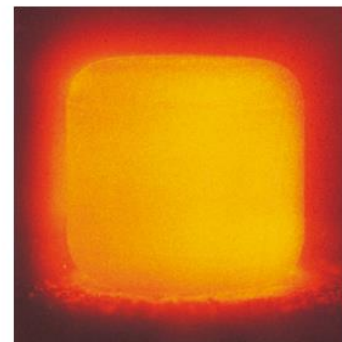
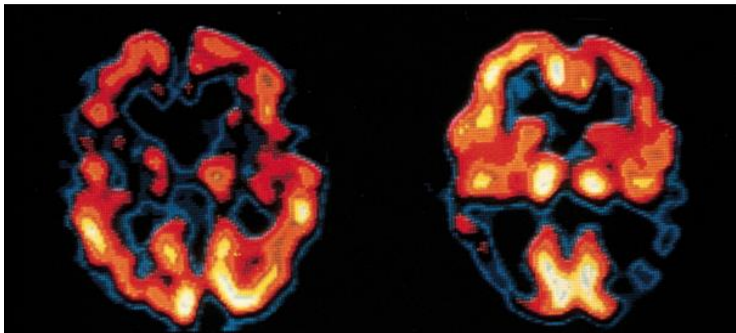
Кинетика-битни параметри и дефиниции

	Прв ред	втор ред	втор ред
Закон за брзина	$rate = -k[A]$	$rate = -k[A]^2$	$rate = -k[A][B]$
Интегр. Закон за брзина	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	комплициран
Време на полуживот	$\frac{0.693}{k} = t_{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{k[A]_0} = t_{\frac{1}{2}}$	комплициран
$k(T)$	$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$		

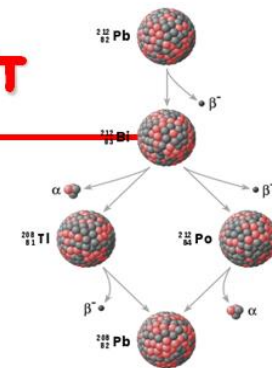
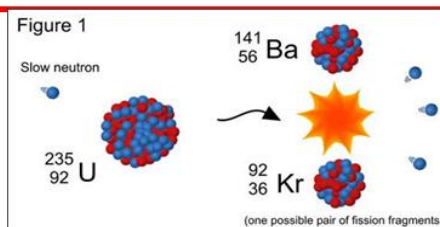


Радиохемија-

РАДИОХЕМИЈАТА ги проучува ефектите на честичките (протоните, неутроните,...што се наоѓаат во ЈАДРАТА на атомите од елементите



Радиоактивност



- **Радиоактивноста** е еден од главните феномени што придонеле за спознавањето дека атомите се составени од помали честички **Marie Curie** (1876-1934).
- Таа го открила феноменот на **радиоактивност**, што значи спонтано распаѓање на јадрата од некои елементи на помали атоми.

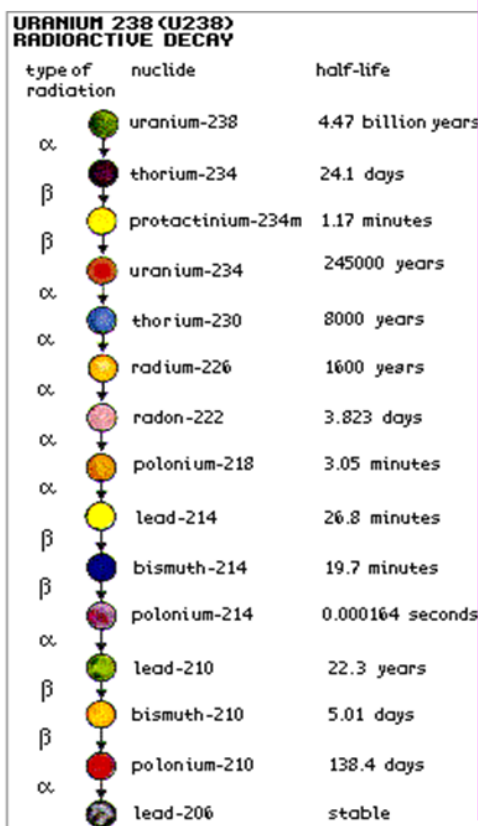
Радиоактивното зрачење е секојдневно присутно во природата, во и околу нас. Пример:

“Референтен човек” со маса од 70Kg.



нуклид	Вкупна маса На нуклиди Во телото	Дневно Примање на нуклиди
Uranium	90 µg	1.9 µg
Thorium	30 µg	3 µg
Radium	31 µg	2.3 µg
Carbon-14	95 µg	2 µg
Potassium-40	17 mg	0.39 mg
Tritium	0.06 µg	3 µg
Polonium	0.02 µg	0.6 - 5 µg*

*Assumes a smoker.



Голем број од Радиоактивните елементи најчесто долго се задржуваат во природата.

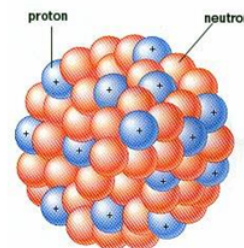
Покрај тоа што радиоактивното зрачење е штетно, голем дел од медицинските третмани против огромен број на канцерогени заболувања се базираат на зрачење со радиоактивни елементи

Запамти: Радиоактивното зрачење т.е. нуклеарните реакции се резултат на реакции што се одвиваат во **ЈАДРАТА на атомите**



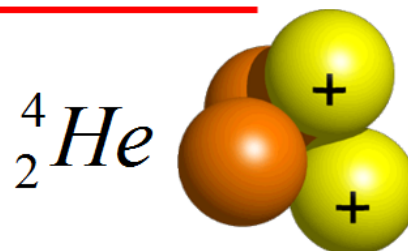
Разлика меѓу Нуклеарни реакции и Нормални хемиски реакции

- Нуклеарните реакции се одвиваат во **јадрата** на атомите
- Јадрото се „отвора,, и доаѓа до рекомбинација на протоните и неутроните
- Отворањето на јадрото доведува до ослободување на **огромна енергија** што го држи јадрото заедно – оваа енергија е т.н. **Сврзувачка енергија на јадрото**
- Кај “Нормалните” хемиски реакции имаме размена на ЕЛЕКТРОНИ помеѓу реактантите, јадрото кај нормалните хемиски реакции т.е. Протоните и неутроните од јадрата на атомите НЕ УЧЕСТВУВААТ во нормалните хемиски реакции



Типови на радијација (типови на зраци)

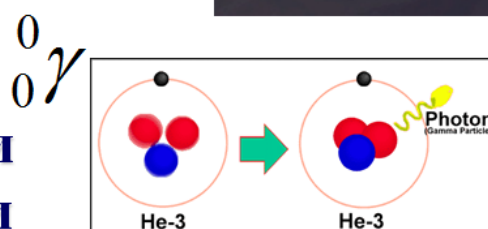
- Alpha (α) – позитивно наелектризирани (имаат +2 полнеж) јадра на Хелиум

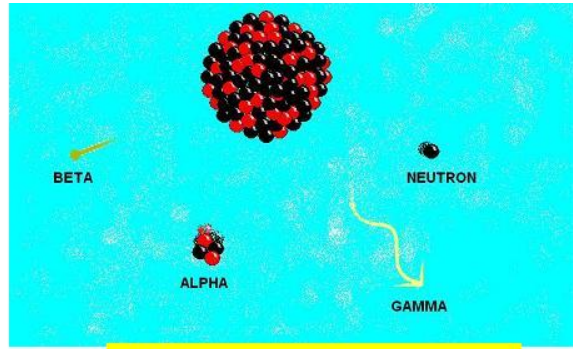
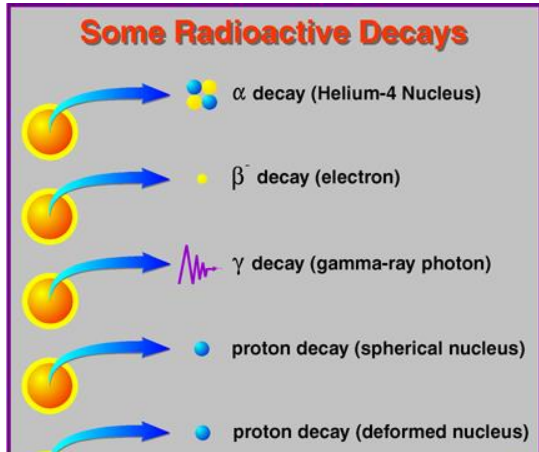


- Beta (β) – електрони со висока енергија



- Gamma (γ) – електромагнетни зраци (чиста енергија); наречени се зраци наместо честички



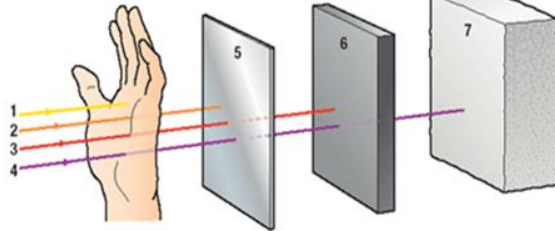
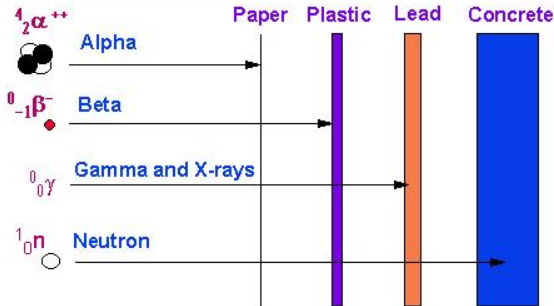


Моќ на пробивност на Радиоактивните зраци

Types of Radiation

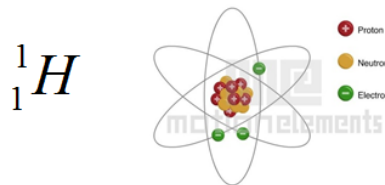
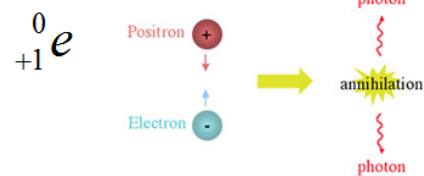
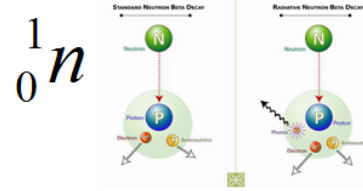
1. Alpha
2. Beta
3. Gamma, X-rays
4. Neutrons
5. Aluminum
6. Lead
7. Concrete

Penetrating Distances



Други типови на јадрени честички

- Неутрон
- Позитрон– ПОЗИТИВЕН ЕЛЕКТРОН
- Протон– обично се однесува на јадрото на Водород 1

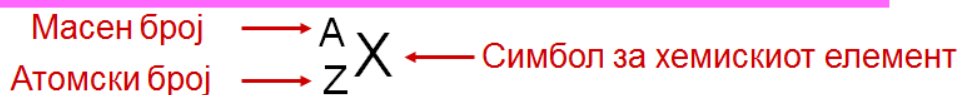


Да се потсетиме

Атомски број (Z) = број на протоните во јадрото

Масен број (A) = број на протони+ број на неутрони

= атомски број (Z) + број на неутрони

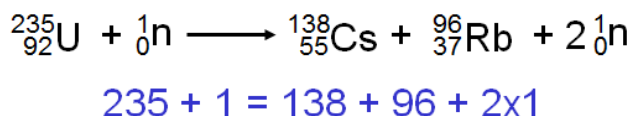


	proton ${}^1_1\text{p}$ или ${}^1_1\text{H}$	neutron ${}^1_0\text{n}$	electron ${}^0_{-1}\text{e}$ или ${}^0_{-1}\beta$	positron ${}^0_{+1}\text{e}$ или ${}^0_{+1}\beta$	α particle ${}^4_2\text{He}$ или ${}^4_2\alpha$
A	1	1	0	0	4
Z	1	0	-1	+1	2

Издначување на нуклеарни реакции-правила

1. Принцип на конзервација на масениот број (A).

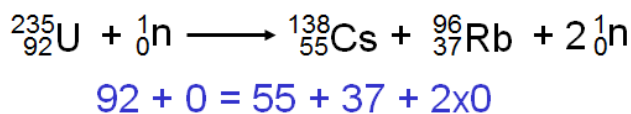
Збирот на протоните и неутроните во продуктите мора да биде еднаков на збирот на протоните и неутроните кај реактантите.



2. Принцип на конзервација на атомскиот број (Z)

т.е. на полнежот на јадрото

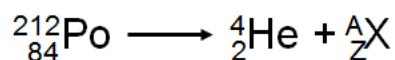
Сумата на полнежите на јадрата кај продуктите МОРА да биде еднаква на сумата на полнежот на јадрата кај реактантите.





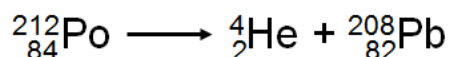
Задача: $^{212}_{84}\text{Po}$ се распаѓа со емисија на алфа честички. Напиши ја и изедначи ја нуклеарната равенка за радиоактивното распаѓање на ^{212}Po .

Алфа честичка- ^4_2He или $^4_2\alpha$



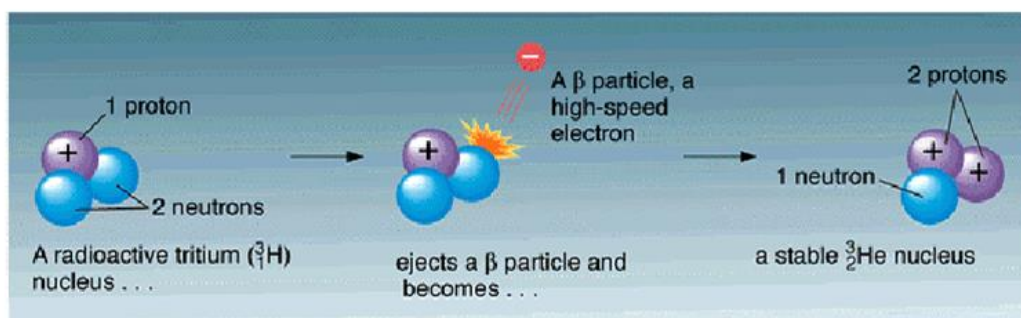
$$212 = 4 + A \quad A = 208$$

$$84 = 2 + Z \quad Z = 82$$

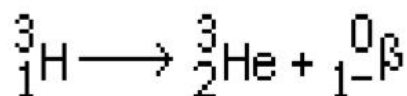


β -зрачење-еден неутрон се претпоставува како да е составен од протон и електрон, и со испуштање на електрон, ќе се добие еден протон повеќе во јадрото (а нормално еден неутрон помалку). Притоа ќе се зголеми атомскиот број за 1, а масениот број ќе остане ист

Radioactive Decay of Tritium

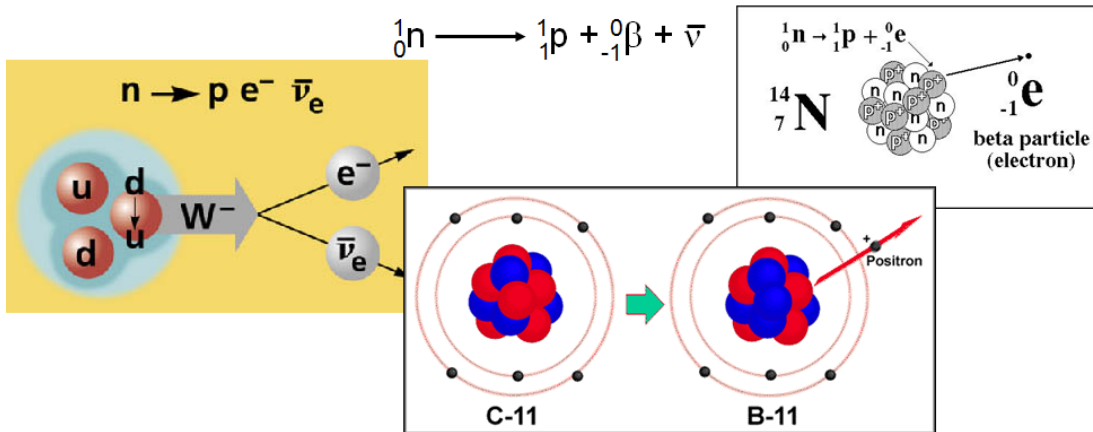


Copyright © 1998, by John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.



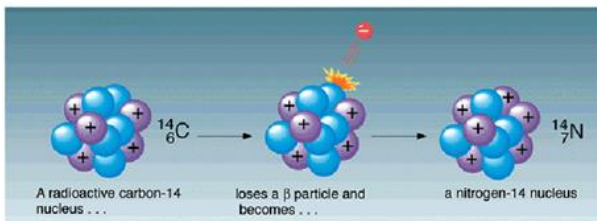
Нуклеарна стабилност и радиоактивно распаѓање- примери

Beta распаѓање Симболот „#„ = значи „број„

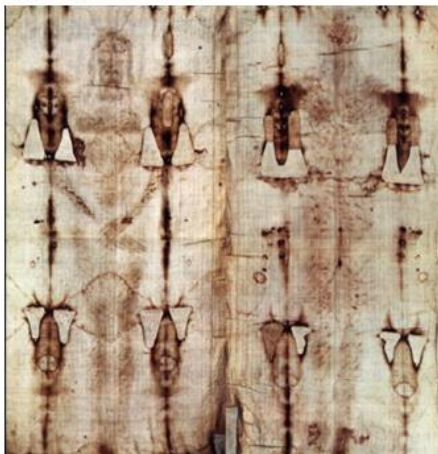


β -распаѓање-пример

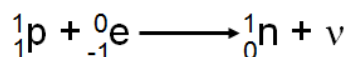
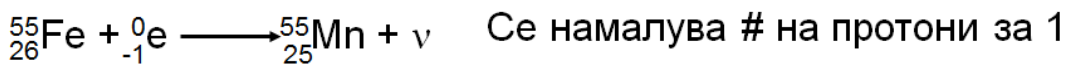
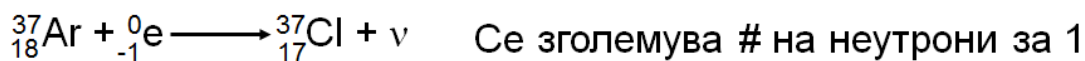
C-14-радиоактивен изотоп на јаглерод се користи за докажување на староста на материјалите- Употребено е за расветлување на мистеријата со Платното од Торино



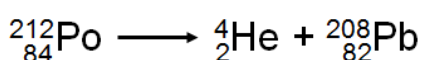
Copyright © 1998, by John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved



Нуклеарна стабилност и радиоактивно распаѓање
Распаѓање преку примање на електрон-при оваа реакција еден протон ќе се претвори во неутрон

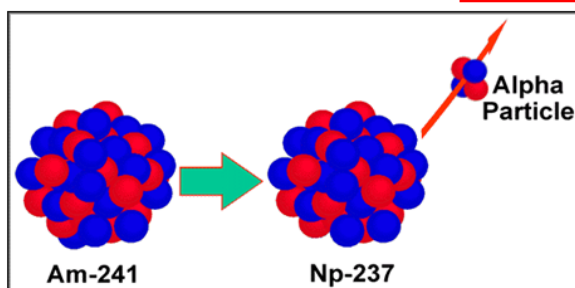


Alpha распаѓање



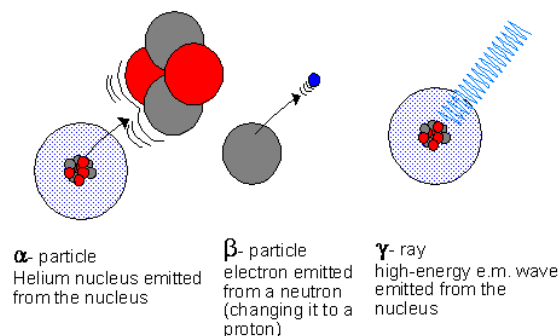
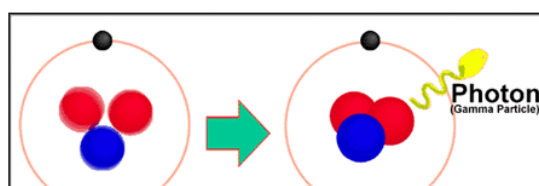
Се намалува # на неутрони за 2

Се намалува # на протони за 2



Гама распаѓање-се случува кога јадрото има преголема енергија. Тогаш честичките од јадрото се спуштаат на пониско енергетско ниво и притоа

доаѓа до емисија на вишокот на енергија во форма на фотони т.е. на Гама Зраци со висока енергија



α- particle
Helium nucleus emitted from the nucleus

β- particle
electron emitted from a neutron (changing it to a proton)

γ- ray
high-energy e.m. wave emitted from the nucleus

Types of "radiation":
Particles Released

Вештачки нуклеарни реакции

Со бомбардирање на јадрата на познатите елементи со елементарни честички како протони, неутрони или дури и со потешки честички како ${}^4\text{He}$ и ${}^{11}\text{B}$ може да се добијаат нови елементи или изотопи.

Реакциите во кои за бомбардирање се употребуваат неутрони се нарекуваат γ реакции бидејќи притоа обично се емитираат γ зраци. Радиоизотопите што се употребуваат во медицината се добиваат најчесто преку овие γ реакции.

Пример за една γ реакција е добивањето на радиоактивниот изотоп ${}^{31}\text{P}$ за студиите за апсорбирање на P во телото.



Трансураниумови елементи

Елементите после ураниумот со атомски

број 92 (*transuranium*) може да се

добијаат преку γ реакции



Нуклеарна стабилност

- Одреден број на елементи што содржат точно определен број на протони и неутрони во своите јадра покажуваат **ЕКСТРА** стабилност
 - n или $p = 2, 8, 20, 50, 82$ и 126
 - Тоа е слично како екстра стабилниот број на електрони во благородните гасови ($e^- = 2, 10, 18, 36, 54$ и 86)
- **Јадрата со ПАРЕН БРОЈ И НА ПРОТОНИ И НА НЕУТРОНИ се многу ПОСТАБИЛНИ** од јадрата што содржат непарен број на протони и неутрони
- **Сите изотопи на елементите кои имаат атомски број поголем од 83 се радиоактивни**
- Сите изотопи на Tc и Pm се радиоактивни

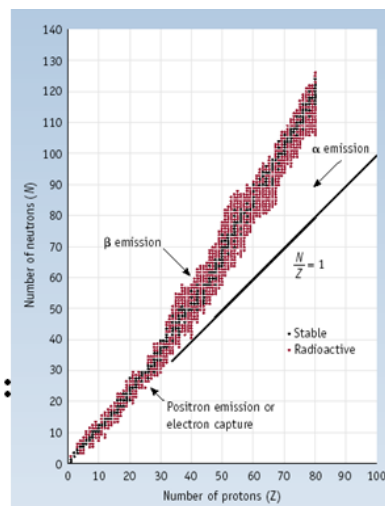
TABLE 23.2 Number of Stable Isotopes with Even and Odd Numbers of Protons and Neutrons

Protons	Neutrons	Number of Stable Isotopes
Odd	Odd	4
Odd	Even	50
Even	Odd	53
Even	Even	164

Стабилност на јадрата

- има повеќе од **> 300** стабилни изотопи:

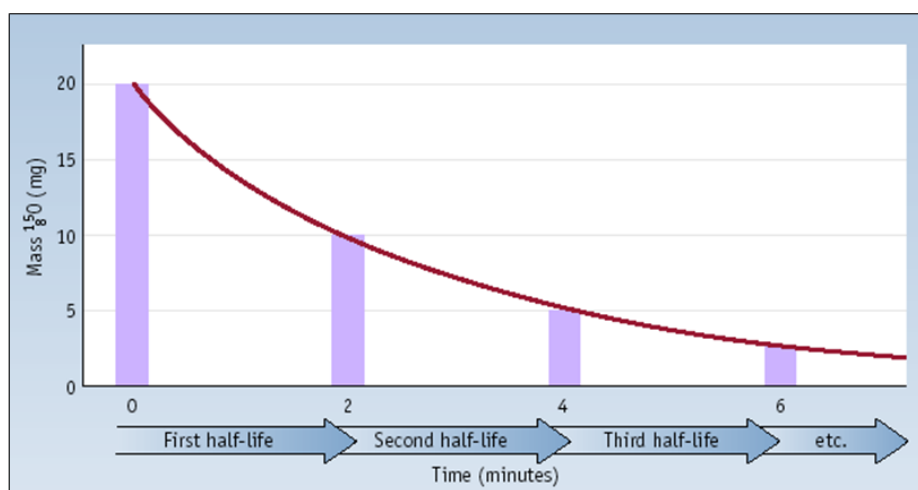
Z \ N	Парен	Непарен
Парен	157	52 → $^{31}_{15}\text{P}$
непарен	50 ↓ $^{19}_9\text{F}$	5 ↘ $^2_1\text{H}, ^6_3\text{Li}, ^{10}_5\text{B}, ^{14}_7\text{N}, ^{180}_{73}\text{Ta}$



Време на Полуживот или време на полураспаѓање (англиски Half-Life)

- **Време на полуживот ($t_{1/2}$) е карактеристичен параметар** кај сите изотопи, и тоа се дефинира како времето што е потребно за да се распадне 1/2 од даден елемент.
- **Брзината на нуклеарната трансформација кај ваквите реакции зависи само од концентрацијата на “реактантот”.**

Полу-живот (half-life)



Распаѓање на 20.0 mg од ^{15}O . Што преостанува после 3 полуживоти? После 5 полуживоти?

Кинетика на радиоактивно распаѓање

За секој период на полуживот (half-life), една половина од радиоактивната супстанца се распаѓа.

Пример: Ra-234 има време на полуживот од 3.6 дена

Ако на почеток имаме
После 3.6 дена > 25 g
50 грама Ra-234

После 7.2 дена > 12.5 g

После 10.8 дена > 6.25 g

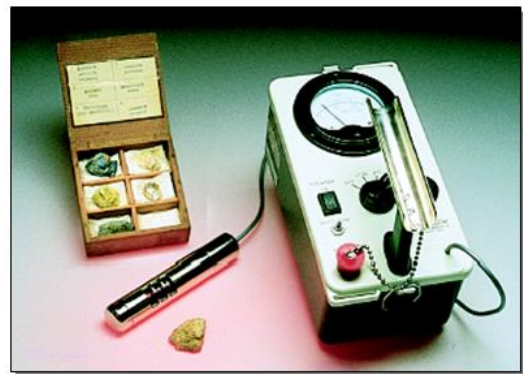
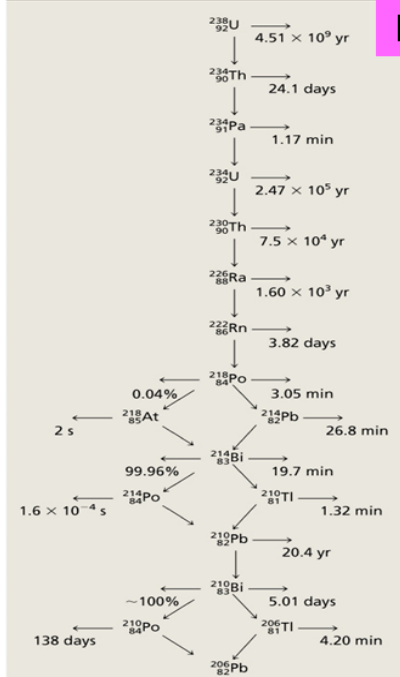


Table 22.3 The Uranium Decay Series



Кинетика на радиоактивното распаѓање

A → ќерка

$$\text{брзина} = -\frac{\Delta A}{\Delta t}$$

$$A = A_0 e^{(-kt)}$$

$$\ln A = \ln A_0 - kt$$

A = количина на атоми во време t

A₀ = количина на атоми при t = 0

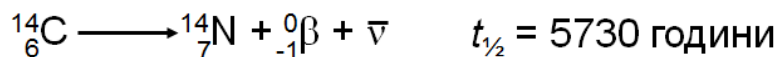
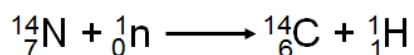
k е константа на радиоактивно распаѓање

Ако ја знаеме вредноста на t_{1/2} од оваа релација можеме да ја определиме вредноста на k и обратно

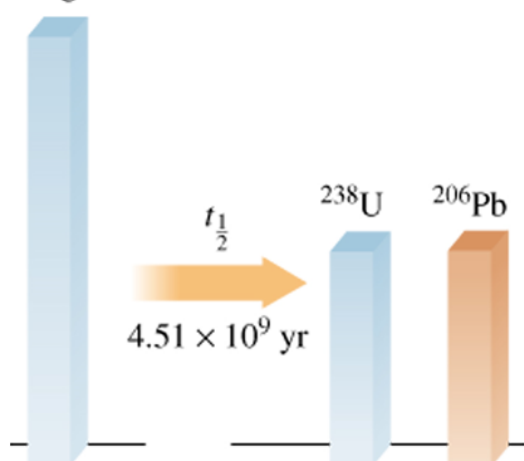
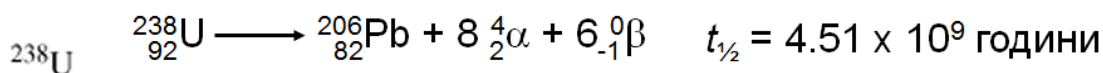
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

Податоци за полуживот на радиоактивен јаглерод



Податоци за полуживот на Uranium-238



Прашање

**Времето на полуживот на I-123 е 13 часа.
Колкава количина од почетните 64 mg од
примерокот од I-123 ќе преостане после
период од 31 час?**

**Помош: најди ја прво константата на
радиоактивно распаѓање k, ако се знае
времето на полуживот $t_{1/2}$ од релацијата**

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

Потоа употреби ја следната релација
За да добиеш колку
од I-123 ќе преостане после 31 час

$$A = A_0 e^{(-kt)}$$

Нуклеарна фисија (делење на јадрото)

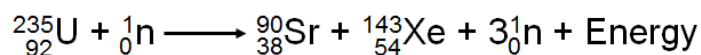
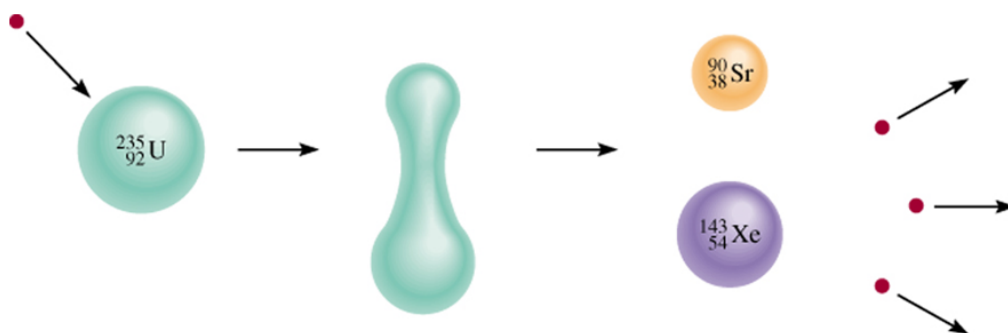
Процесот на фисија е делење на јадрата од атомите

Обично се среќава кај елементи што се многу големи и нивните јадра се многу нестабилни (имаат голема јадрена енергија)

Ланецот на процесот на фисија има 3 чекори

1. *Иницијација.* Реакција на единечен атом го почнува ланецот (пр., $^{235}\text{U} + \text{neutron}$)
2. *Пронагација.* При фисијата на ^{235}U се ослободува неутрон што потоа иницира други фисии реакции
3. *Терминација-завршување на ланецот.*

Енергија при Нуклеарна фисија



$$\text{Energy} = [\text{mass } ^{235}\text{U} + \text{mass n} - (\text{mass } ^{90}\text{Sr} + \text{mass } ^{143}\text{Xe} + 3 \times \text{mass n})] \times c^2$$

$$\text{Energy} = 3.3 \times 10^{-11} \text{ J per } ^{235}\text{U}$$

$$= 2.0 \times 10^{13} \text{ J per mole } ^{235}\text{U}$$

$$\text{При согорување на 1 ton јаглен} = 5 \times 10^7 \text{ J!!!}$$

Енергија при нуклеарните реакции

- При хемиските реакции, дел од масата на атомите може да се претвори во енергија
- Тој дел е даден со познатата равенка

$$E=mc^2$$

Energy

Mass

Брзина на светлината

Нуклеарна фисија ion & енергија

- Повеќе од 435 нуклеарни централи во светот.
- 17% од светската енергија доаѓа од нуклеарните централи.

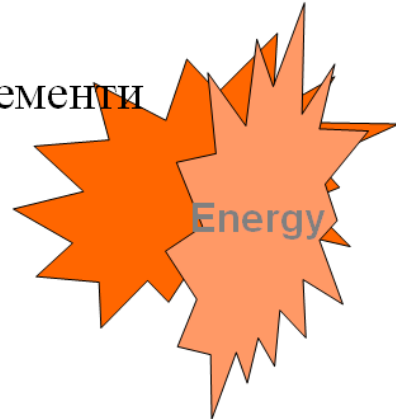
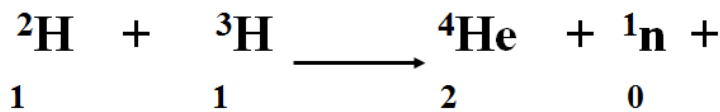
Table 23.2 • Percent of Electricity Produced Using Nuclear Power Plants

Country (rank)	Total power from nuclear energy (%)
1. France	75.0
2. Lithuania	73.1
3. Belgium	57.7
4. Bulgaria	47.1
5. Slovak Republic	47.0
6. Sweden	46.8
. . .	
19. United States	19.9
20. Russia	14.4
21. Canada	12.7

Нуклеарна фузија

фузија

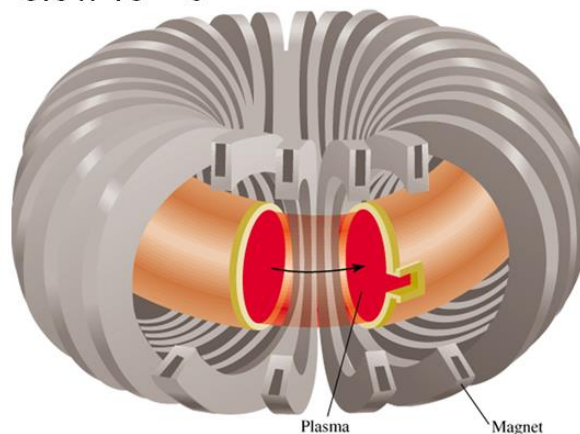
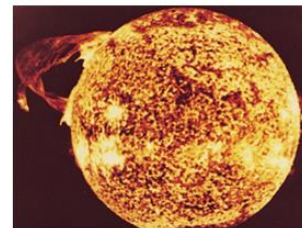
комбинација на јадра од мали елементи



се случува во сонцето и кај другите ѕвезди

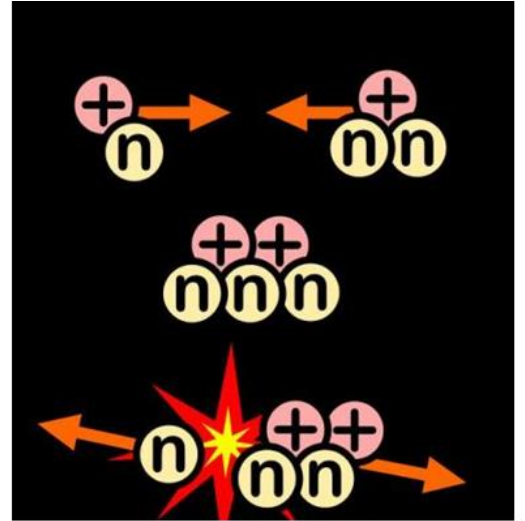
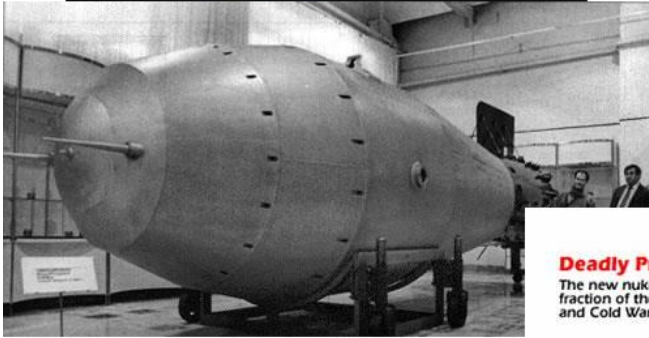
Нуклеарна фузија

Реакција на фузија	Ослободена енергија
${}^2_1\text{H} + {}^2_1\text{H} \longrightarrow {}^3_1\text{H} + {}^1_1\text{H}$	$6.3 \times 10^{-13} \text{ J}$
${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \longrightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$	$2.8 \times 10^{-12} \text{ J}$
${}^6_3\text{Li} + {}^2_1\text{H} \longrightarrow 2 {}^4_2\text{He}$	$3.6 \times 10^{-12} \text{ J}$

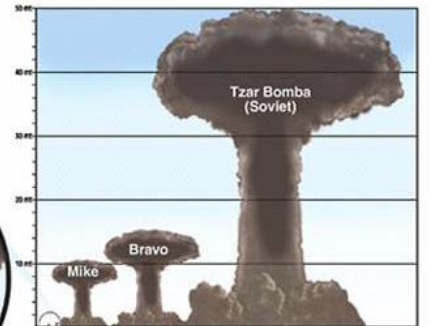
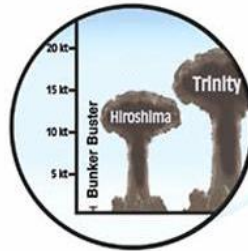


Проблеми при процесите на Нуклеарната фузија

- Вишокот од топлина нема каде да се чува
- Сите обиди за т.н “ладна” фузија биле неуспешни



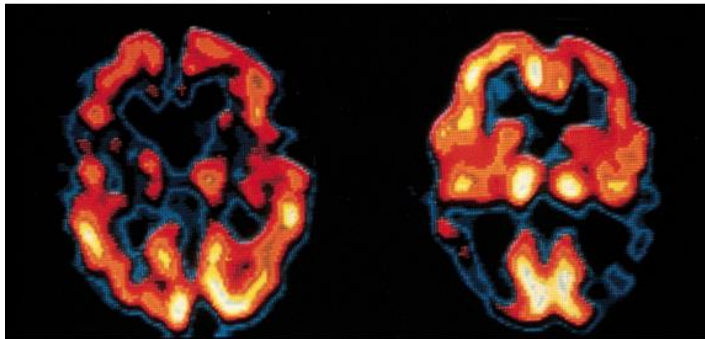
Deadly Precision
 The new nuke will pack a tiny fraction of the power of WWII and Cold War weapons.



Моќ на фузионата
 водородна бомба ЦАР

Примена на Радиоизотопите во медицината

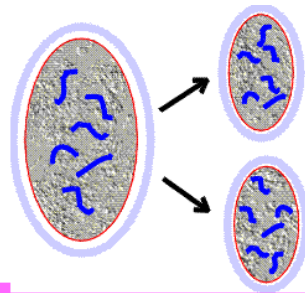
- 1 од секои 3 болнички пациенти е обично подложен на третман во нуклеарни реакции
- ^{24}Na , $t_{1/2} = 14.8 \text{ hr}$, β емитер, обележувач на проток на крв
- ^{131}I , $t_{1/2} = 14.8 \text{ hr}$, β емитер, обележувач на тироидна жлезда
- ^{123}I , $t_{1/2} = 13.3 \text{ hr}$, γ -зраци емитер, мозочна слика
- ^{18}F , $t_{1/2} = 1.8 \text{ hr}$, β^+ емитер, позитронска томографија
- ^{99}Tc , $t_{1/2} = 6 \text{ hr}$, γ -зраци емитер, обележувач



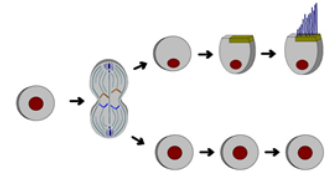
Слика на мозок добиена со ^{123}I -радиоактивен изотоп

Што е нуклеарна медицина?

- Нуклеарната медицина е начин да се дијагностицира и да се третира одредена болест со помош на радиоактивни супстанции
- Една од најголемите нејзини примени е дијагностицирањето и третирањето на канцерогените заболувања
- Им овозможува на лекарите да детектираат здравствени проблеми во телото без притоа да применат хируршки зафати
- За дијагностицирање на разни болести, инструментите ги користат својствата на радиоактивните елементи за да креираат слика на целото тело



Што е Cancer?



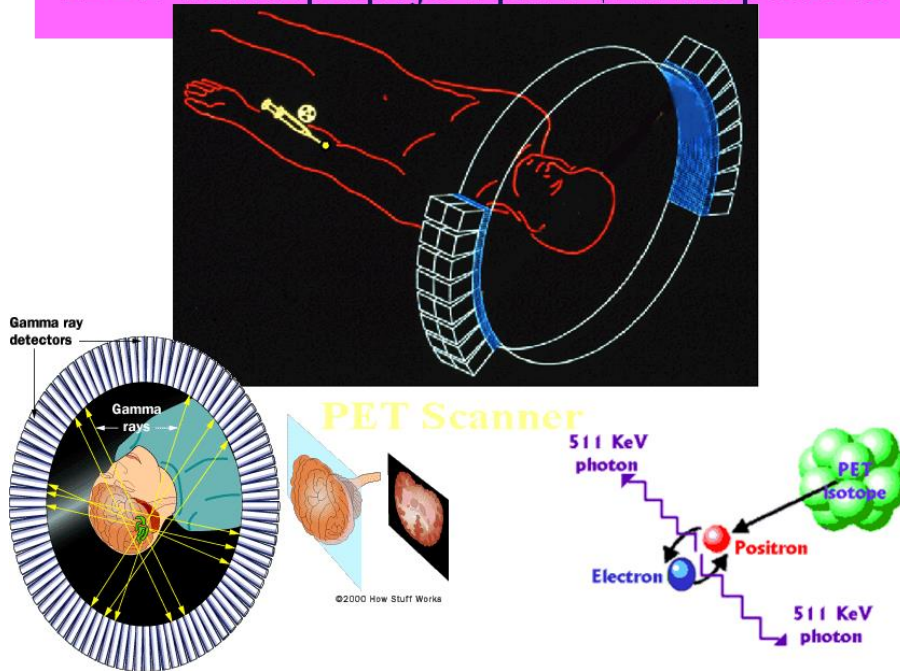
- **Сансер е тип на заболување при кое доаѓа до неконтролирано делење на клетки со грешни особини**
- **Постојат голем број на канцери**
- **Кај некои видови на сансер, грешните клетки се шират и на другите делови од телото**

- **Нормалните клетки се делат, и кога клетката е стара или оштетена, тогаш тие изумираат**
- **Кај канцерогените заболувања, мутираните клетки се делат и понатаму наместо да умираат, и на тој начин се формира тумор**

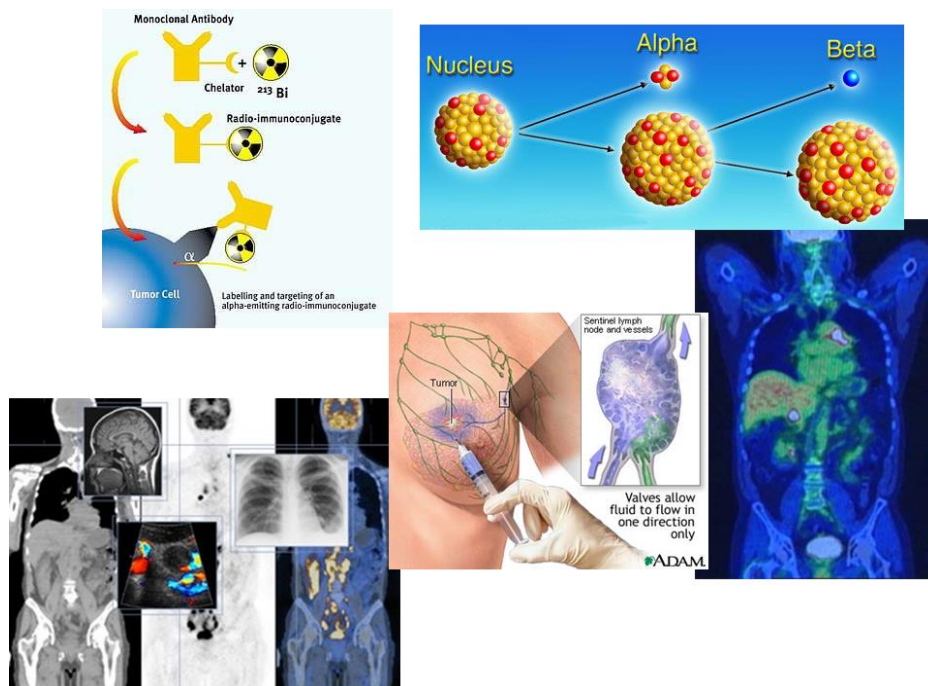
Како се детектира канцерот?

- Се даваат радиоизотопи на пациентите со инјектирање или орално
- Радиоизотопите ќе се распределат и ќе се соберат во одредени делови на телото
- Со употреба на PET, SPECT, гамта камери, скенери за коски и сл, ќе се креира слика на телото што се базира на својствата на радиоактивниот елемент и според местото каде тој радиоактивен елемент е стационаран во телото.
- Зрачењето од радиоактивните изотопи бива апсорбирано од канцерогените клетки, а не и од здравите клетки. Тоа значи, на местото каде што има канцерогени клетки, зрачењето од радиоактивниот изотоп ќе биде со намален интензитет
- Со помош на софистицирани инструменти може да се детектира *гамта зрачењето (енергијата)* што може да биде оддадена од изотопите

ПЕТ томографија-принцип на работа



Во телото на пациентот се вбригува т.н. трејсер, т.е. супстанца што е радиоактивна (се распаѓа преку испуштање на т.н. позитрони) преку крвта. На местото каде што има канцерогени клетки најчесто се ослободуваат електрони. Кога трејсерот ќе дојде во контакт со канцерогената клетка, позитронот од трејсерот ќе се инхалира со електронот од канцерогената клетка при што ќе се креираат ГАМА зраци, кои потоа се детектираат со софистицирани камери. На тој начин се прави топографија на телото и многу прецизно се утврдуваат местата што се заболени од канцерогени клетки.



Детекција на канцер

-Се употребуваат различни изотопи во зависност од тоа каде тие мислат дека се наоѓа канцерогено ткиво

-Некои изотопи нема да имаат ефект во одредени делови на телото

Радиоизотопи што се употребуваат при детекција на Cancer

Вид на изотоп	Каков вид на Cancer детектира
Technetium-99	Мозочен тумор
Iodine-131	Канцер на тироидна жлезда
Phosphorus-32	Канцер на кожа
Holmium-166	Канцер на црн дроб
Gallium-68	Канцер на панкреас

Третирање на канцер

- Откако сансер-от ќе биде откриен, се преминува кон третирање со помош на зрачење
- Зрачењето ги уништува канцерогените клетки со големата енергија што ја насочува кон нив
- Зрачењето не е штетно за пациентите поради тоа што
 - Радиоизотопите што се употребуваат имаат кратко време на полураспаѓање
 - Не се премногу инвазивни

Здравите клетки се помалку осетливи на зрачењето отколку канцерогените клетки

За време на третманот на cancer...

- Се употребуваат инструменти како гамма камери со цел да се утврди дали канцерот се повлекува
- Радиоактивни обележувачи како Cu-64 , I-124 , и F-18 се употребуваат како трејсери за канцер
- За време на овие третмани може да се определи големината и формата на канцерот
- Доколку канцерот не се повлекува, тогаш мора да се употреби друго зрачење

НЕДОСТАТОЦИ НА НУКЛЕАРНАТА МЕДИЦИНА

- Здравите клетки што обично брзо се репродуцираат, како клетките на косата на пример, може да бидат уништени за време на зрачењето, Тоа предизвикува опаѓање на косата
- Многу скапа техника
- Ракувањето со радиоизотопите е опасно
- Целиот третман мора да биде брз бидејќи изотопите се со кратко време на полуживот
- Не се препорачува за бремени жени
- Може да се јават алергиски реакции
- Зрачењето не може да се употреби за сите типови на канцер, за одредени случаи потребна е комбинација на зрачење со хемотерапија или со хируршка интервенција

Радиоизотопи во третирање на Cancer

Радиоизотоп	Cancer
Technetium-99	Канцер на црн дроб, мозочен канцер
Holmium-166	Канцер на црн дроб
Iodine-131	Канцер на тироидна жлезда

Cesium-137, и Cobalt-60 се употребуваат
други видови на канцер