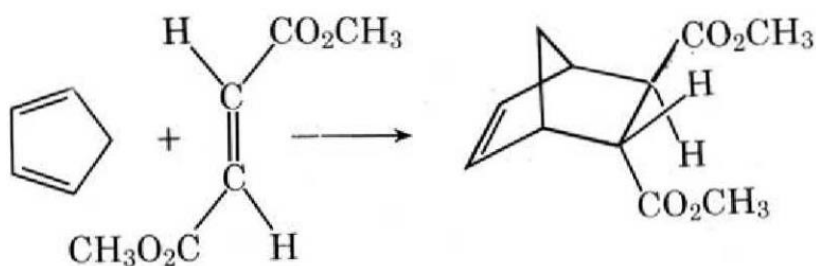


§ 3. KEMIJSKA KINETIKA

3.1. Zakoni brzina kemijskih reakcija

Z82. Diels-Alderova reakcija je važna periciklička reakcija kojom se u organskoj sintezi dobivaju strukture sa šesteročlanim prstenovima poznate stereoselektivnosti i regioselektivnosti. Primjer Diels-Alderove reakcije je reakcija ciklopentadiena i dimetil fumarata



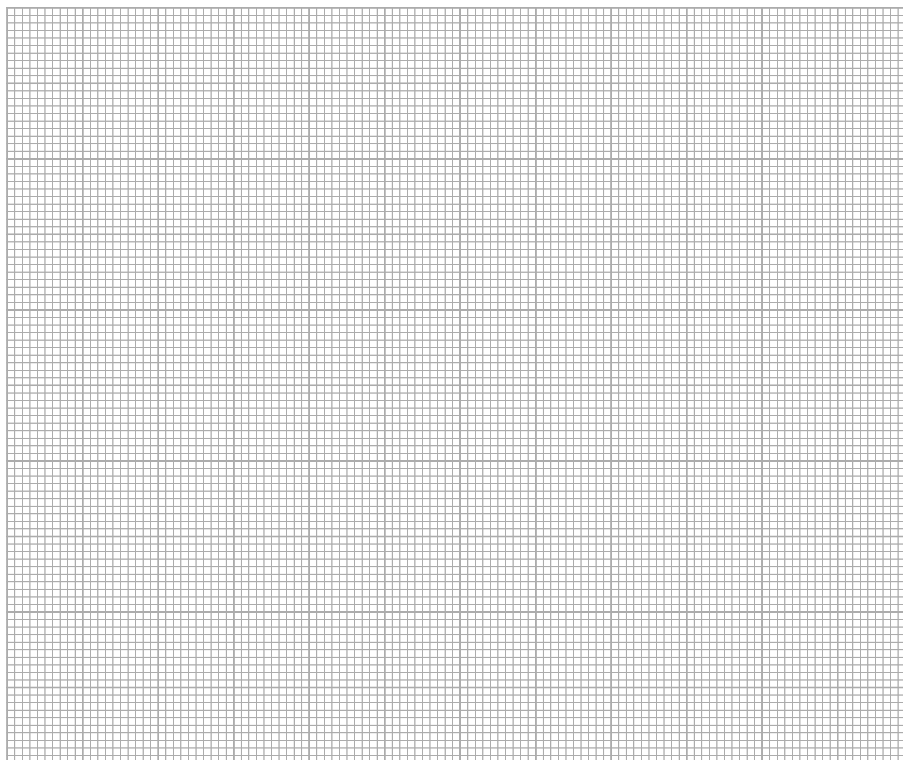
Kinetika ove reakcije praćena je plinskom kromatografijom uz jednake početne koncentracije oba reaktanta (tablica 16.).

Tablica 16. Koncentracija dimetil fumarata u ovisnosti o vremenu tijekom Diels-Alderove reakcije između ciklopentadiena i dimetil fumarata pri 25 °C.

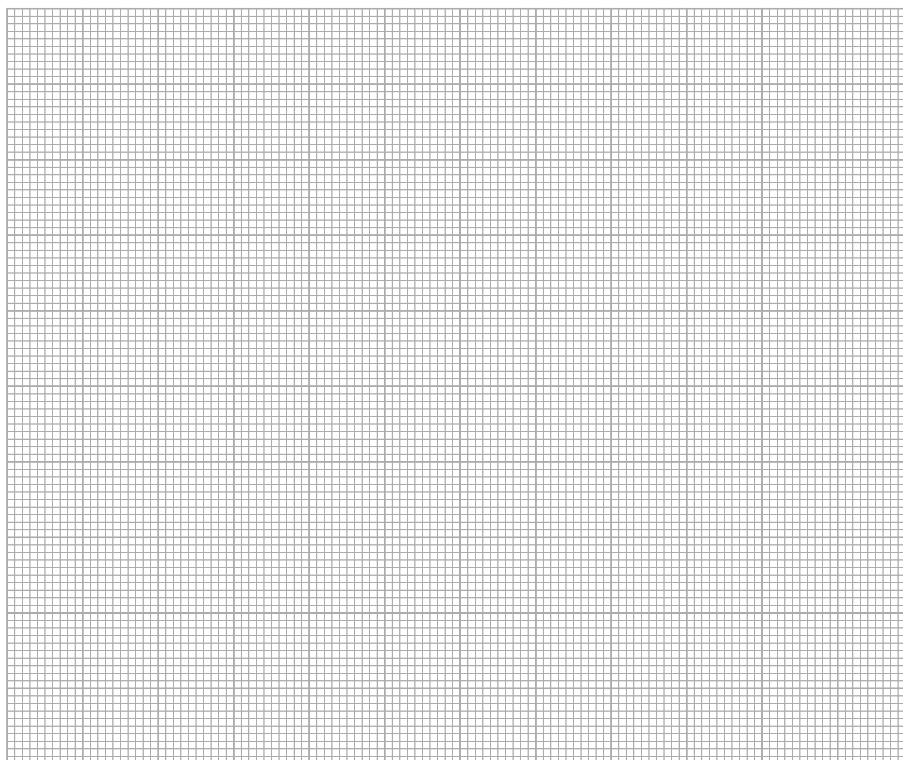
t / min	$c_t / \text{mol dm}^{-3}$	$\ln(c_t / \text{mol dm}^{-3})$	$c_t^{-1} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
24	0,220		
42	0,176		
60	0,149		
70	0,136		
100	0,113		

a) U potpunosti tablicu 16. s prirodnim logaritmima koncentracija i recipročnim vrijednostima koncentracija dimetil fumarata.

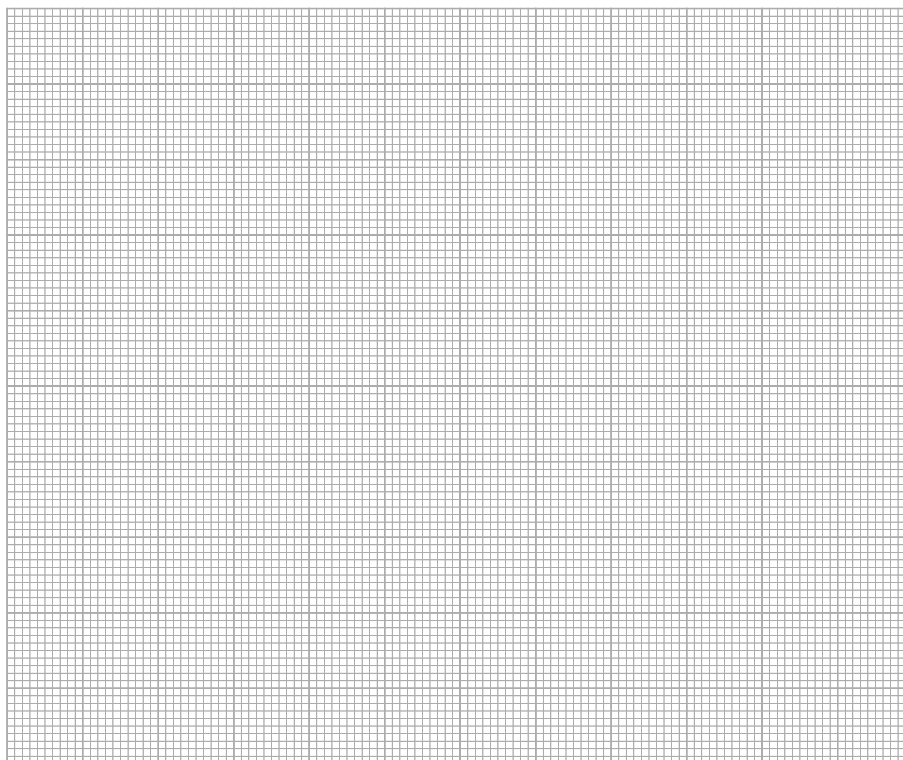
b) Prema podacima iz tablice 16. odredite ukupni red promatrane reakcije. ($R: n = 2$)



Slika 51. Kinetika 0. reda prema podacima iz tablice 16.



Slika 52. Kinetika 1. reda prema podacima iz tablice 16.



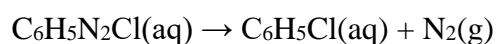
Slika 53. Kinetika 2. reda prema podacima iz tablice 16.

Kinetika reakcije ciklopentadiena s dimetil fumaratom je _____ reda.

- c) Odredite opaženi koeficijent brzine reakcije ciklopentadiena s dimetil fumaratom pri 25 °C.

(R: $k = 0,0572 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

Z83. Kemijski inertan plin dušik koristi se za konzerviranje hrane (npr. grickalice). Jedan od načina dobivanja dušika je raspad benzendiazonijeva klorida.



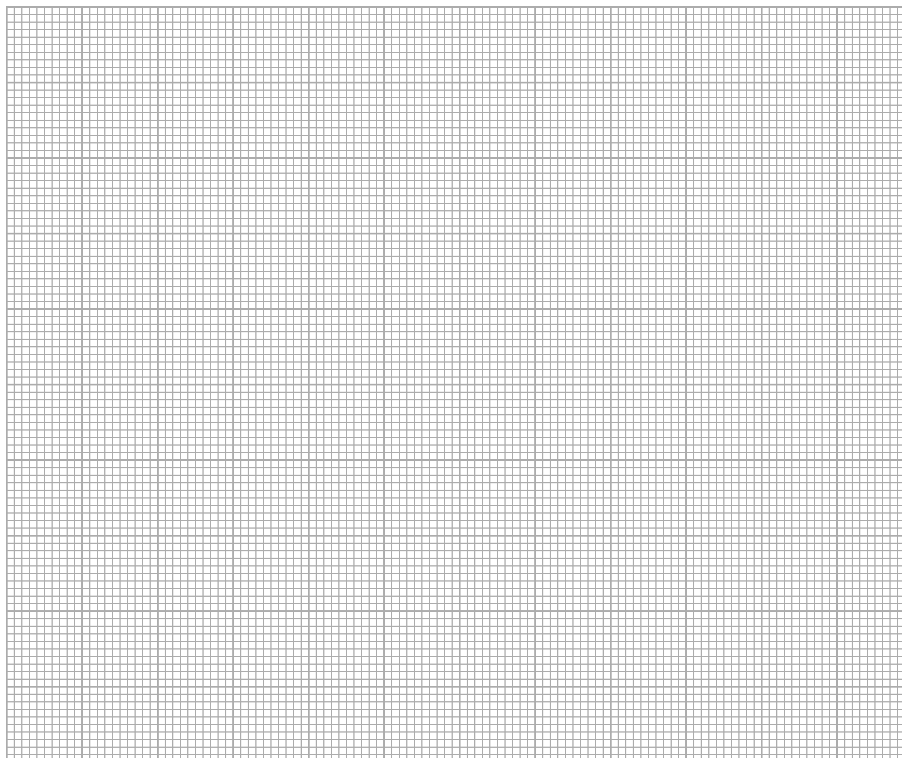
Kinetika ove reakcije praćena je pri 50 °C mjerenjem volumena razvijenog dušika pri konstantnom tlaku od 10 bara (tablica 17.).

Tablica 17. Oslobađanje dušika tijekom raspada benzendiazonijeva klorida ($c_0 = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) pri 10 bara i 50 °C.

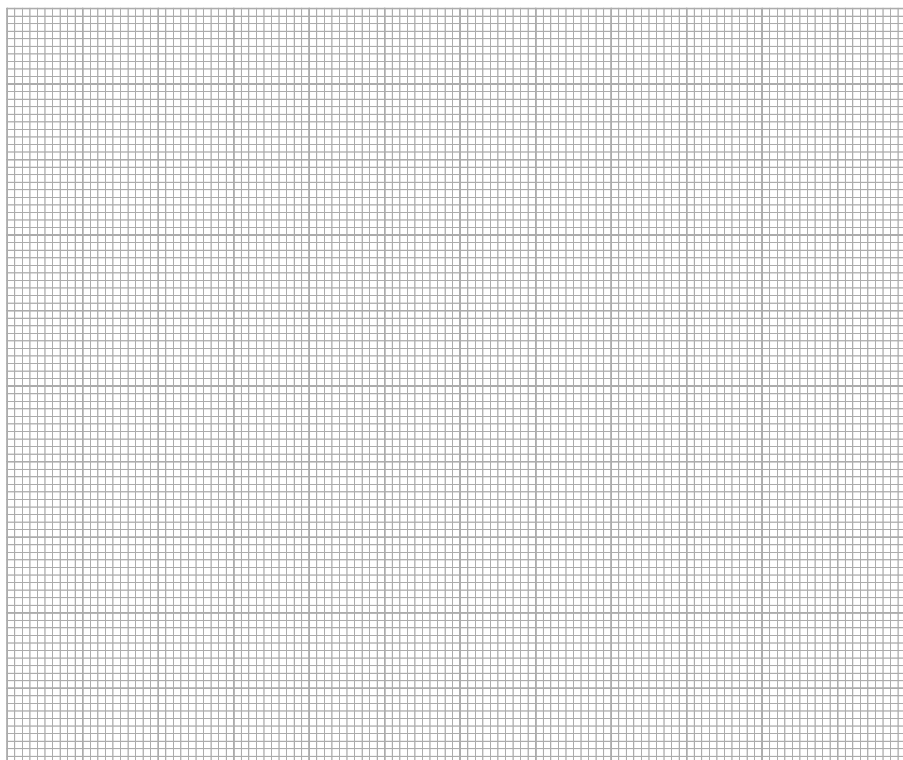
t / min	$V(\text{N}_2) / \text{mL}$	$c_t / \text{mol dm}^{-3}$	$\ln(c_t / \text{mol dm}^{-3})$	$c_t^{-1} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
1	7,2			
7	28,5			
13	41,3			
19	48,1			
25	52,3			

- a) U potpunosti tablicu 17. s izrazima za nulti, prvi i drugi red reakcije, ako je početna koncentracija benzendiazonijeva klorida u volumenu otopine od 434 mL iznosila $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$.

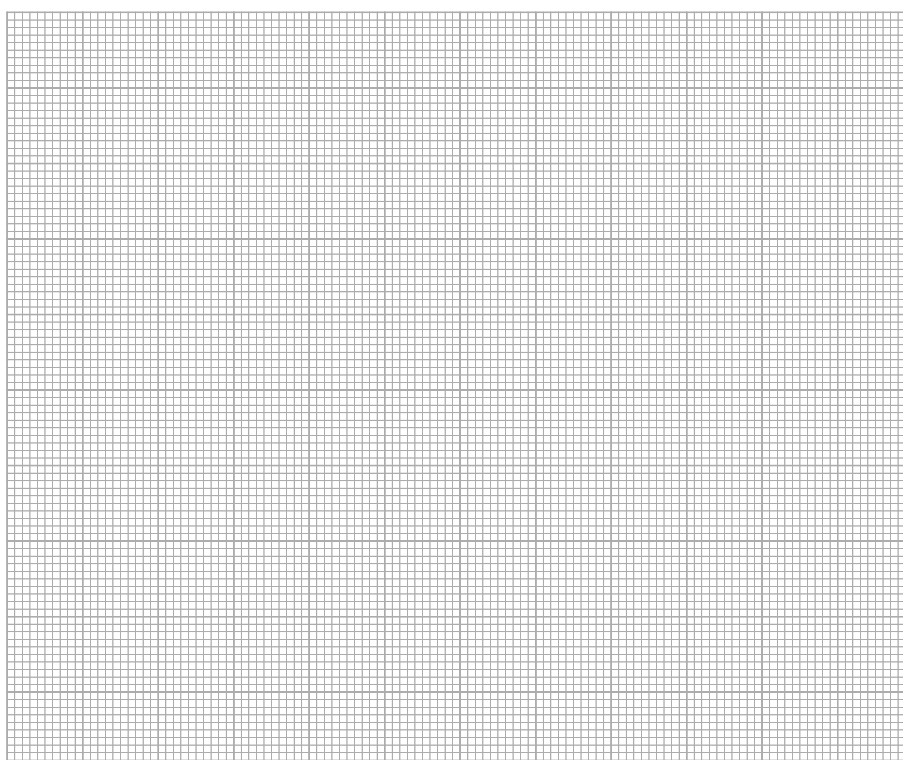
- b) Prema podacima iz tablice 17. odredite red promatrane reakcije. (R: $n = 1$)



Slika 54. Kinetika 0. reda prema podacima iz tablice 17.



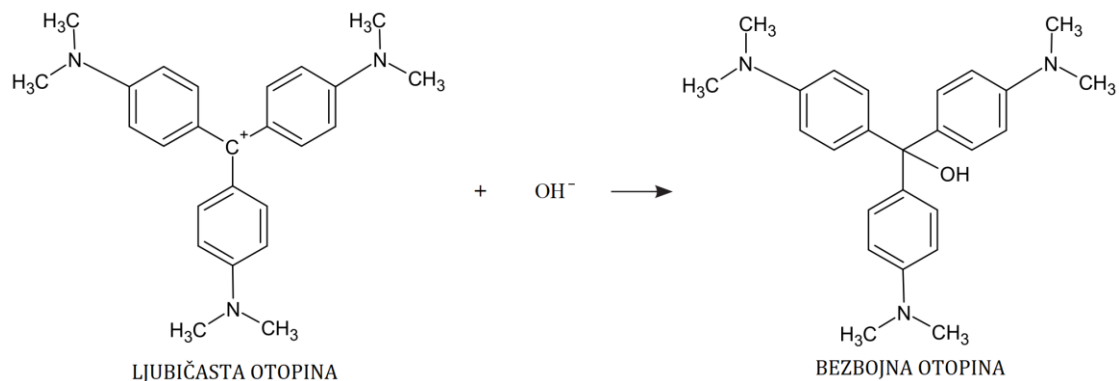
Slika 55. Kinetika 1. reda prema podacima iz tablice 17.



Slika 56. Kinetika 2. reda prema podacima iz tablice 17.

Kinetika reakcije raspada benzidiazonijeva klorida je _____ reda.

Z84. “Gencijana-violet” (CV^+) je triarilmetansko bojilo koje se primjenjuje u Gramovoj metodi razvrstavanja bakterija. U jako lužnatom mediju ljubičasta otopina CV^+ se obezboji pa je kinetiku ove reakcije pogodno pratiti spektrofotometrijski.



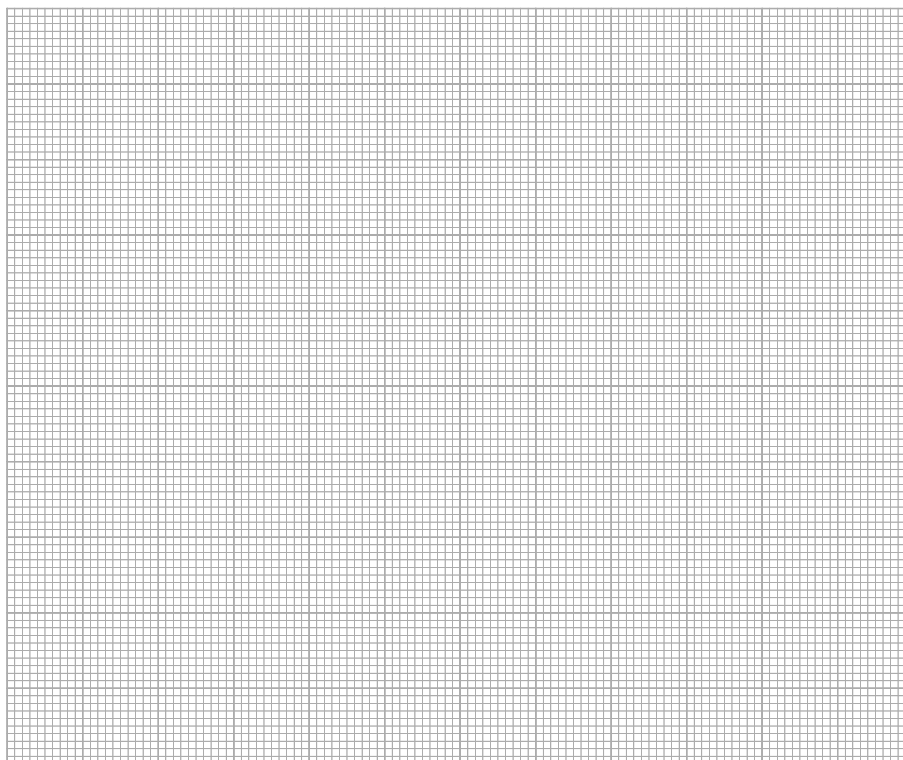
Spektrofotometrijski je praćena kinetika obezbojenja otopine “gencijana-violet” (tablica 18.) pri čemu je početna koncentracija NaOH bila znatno veća ($c_0 = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) od početne koncentracije CV^+ ($c_0 = 12,5 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$). Prije kinetičkog mjerenja određen je molarni apsorpcijski koeficijent vodene otopine CV^+ pri 565 nm i 25 °C u iznosu $0,0626 \text{ dm}^3 \text{ } \mu\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Tablica 18. Apsorbancija vodene otopine “gencijana-violet” ($c_0 = 12,5 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$) i NaOH ($c_0 = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) snimljena u kiveti debljine 1 cm pri 565 nm i 25 °C u ovisnosti o vremenu.

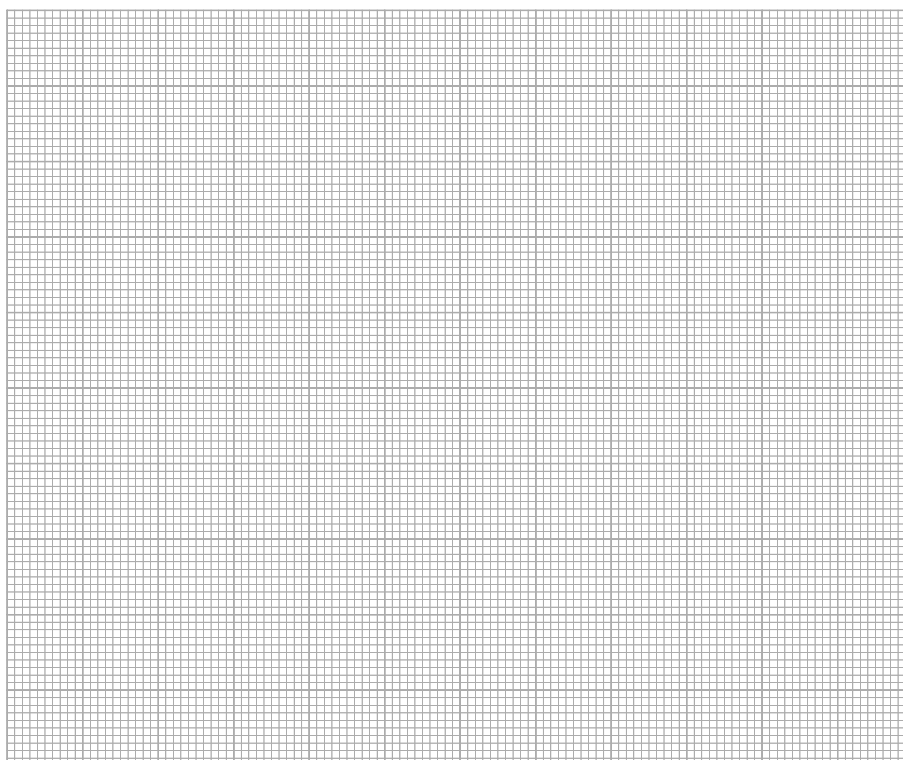
t / s	A	$c_t / \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$	$\ln(c_t / \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3})$	$(c_t / \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3})^{-1}$
60	0,746			
300	0,557			
420	0,475			
600	0,375			
900	0,250			

a) Pretpostavite da je CV^+ jedina kemijska vrsta koja apsorbira zračenje pri 565 nm i upotpunite tablicu 18. s koncentracijama, logaritmima koncentracija i recipročnim vrijednostima koncentracija CV^+ .

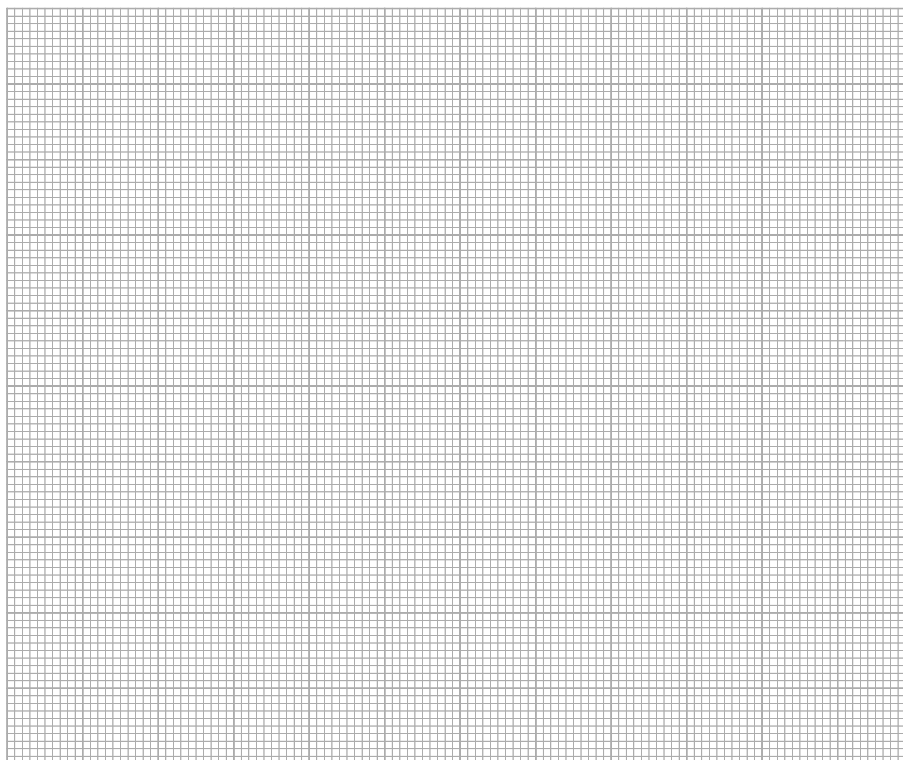
- b) Prema podacima iz tablice 18. odredite parcijalni red reakcije s obzirom na CV^+ .
(R: $n = 1$)



Slika 57. Kinetika 0. reda s obzirom na CV^+ prema podacima iz tablice 18.



Slika 58. Kinetika 1. reda s obzirom na CV^+ prema podacima iz tablice 18.



Slika 59. Kinetika 2. reda s obzirom na CV^+ prema podacima iz tablice 18.

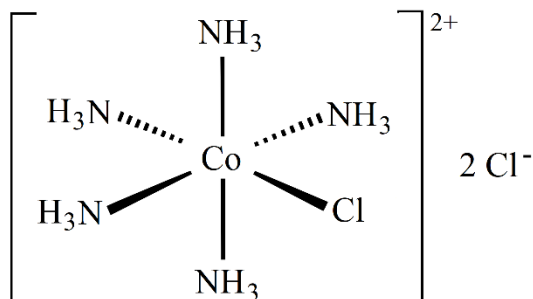
c) Odredite opaženi koeficijent brzine reakcije CV^+ s OH^- ionima ($c_0 = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

(R: $k_{\text{obs}} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)

d) Ako opaženi koeficijent brzine reakcije CV^+ s OH^- ionima pri koncentraciji NaOH 5 mmol dm^{-3} i $25 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi $6,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ odredite parcijalni red reakcije s obzirom na OH^- ione, koeficijent brzine reakcije i napišite zakon brzine promatrane reakcije.

(R: $m = 1$, $k = 0,13 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $v = 0,13 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times c_t(\text{CV}^+) \times c_t(\text{OH}^-)$)

Z85. Alfred Werner jedan je od utemeljitelja koordinacijske kemije koji je 1913. godine za svoj rad dobio Nobelovu nagradu za kemiju. Jedan od kompleksnih spojeva koje je Werner istražio bio je kloropentaaminkobaltov(III) klorid (slika 60.).

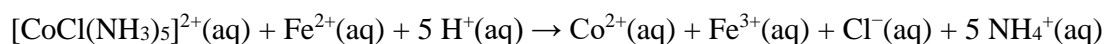


Slika 60. Struktura kompleksnog spoja kloropentaaminkobaltovog(III) klorida.

- a) Pripravljena je vodena otopina ovog spoja koncentracije $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ te joj je u kiveti debljine 1 cm izmjerena transmitancija pri 520 nm i $25 \text{ }^\circ\text{C}$ u iznosu 7,5 %. Odredite molarni apsorpcijski koeficijent ovog spoja pri navedenim uvjetima.

(R: $\varepsilon = 56,3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

b) U kiselom mediju Fe^{2+} ioni reduciraju Co^{3+} ion u kompleksu do Co^{2+} iona



Spektrofotometrijski je praćena kinetika ove reakcije (tablica 19.) pri čemu je početna koncentracija Fe^{2+} iona bila znatno veća ($c_0 = 0,300 \text{ mol dm}^{-3}$) od početne koncentracije $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ iona ($c_0 = 0,033 \text{ mol dm}^{-3}$).

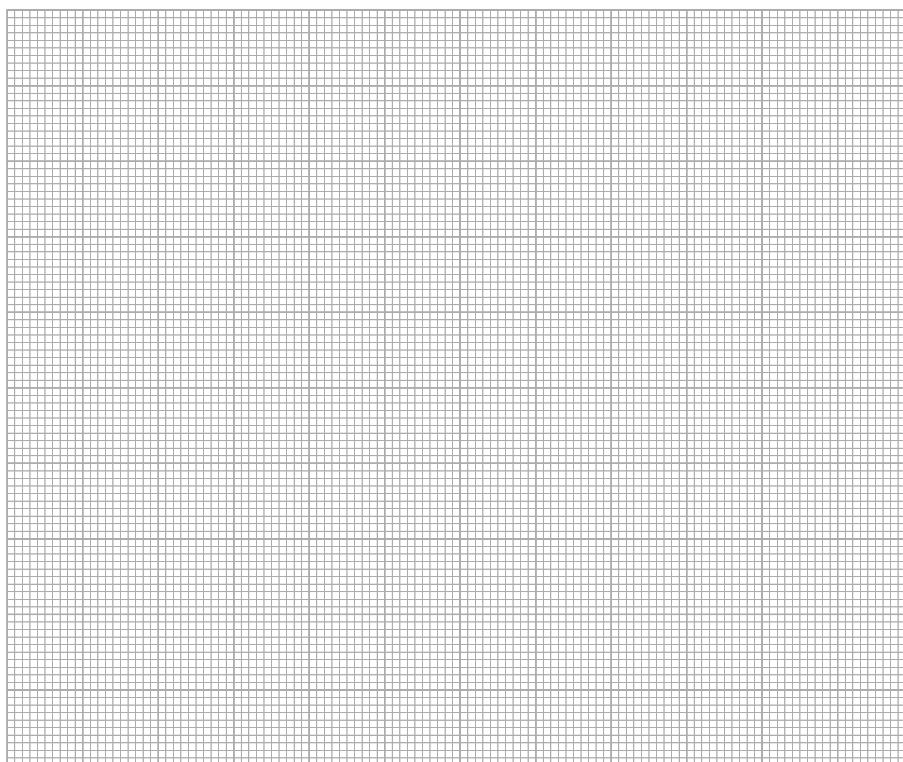
Tablica 19. Apsorbancija reakcijske smjese tijekom redukcije $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ iona ($c_0 = 0,033 \text{ mol dm}^{-3}$) s Fe^{2+} ionima ($c_0 = 0,300 \text{ mol dm}^{-3}$) snimljena u kiveti debljine 1 cm pri 520 nm i 25 °C.

t / min	A	$c_t / \text{mol dm}^{-3}$	$\ln(c_t / \text{mol dm}^{-3})$	$c_t^{-1} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
10	1,150			
20	0,875			
40	0,558			
60	0,410			

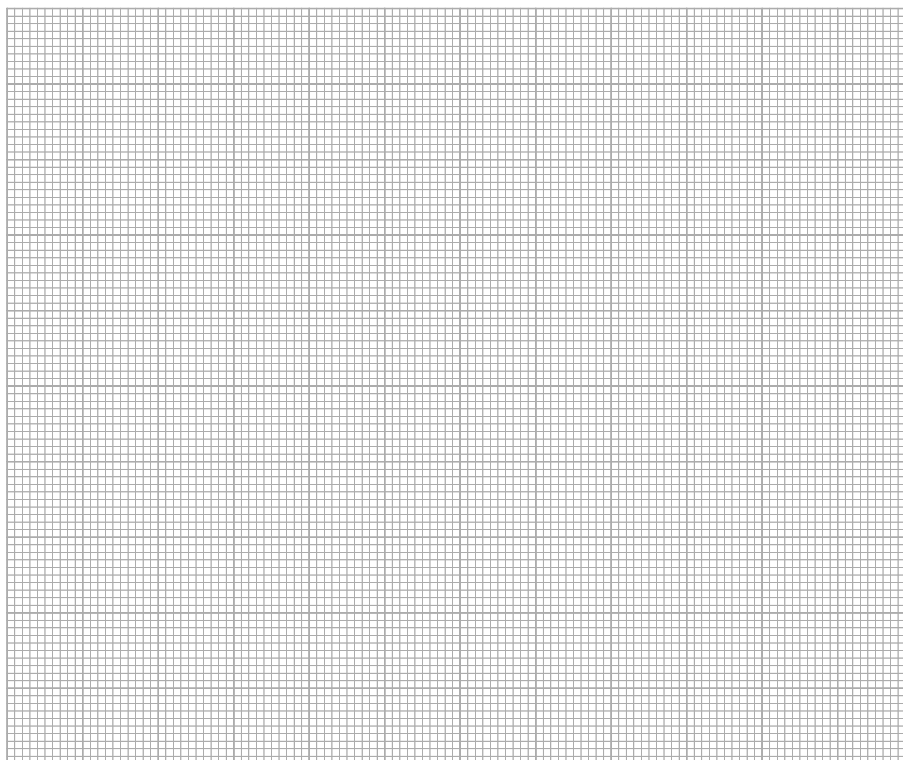
Pretpostavite da je $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ jedina kemijska vrsta koja apsorbira zračenje pri 520 nm i upotpunite tablicu 19. s koncentracijama, logaritmima koncentracija i recipročnim vrijednostima koncentracija $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ iona.

- c) Ako brzina promatrane reakcija ovisi samo o koncentraciji $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ i Fe^{2+} iona i prvog je reda s obzirom na Fe^{2+} ione, prema podacima iz tablice 19. odredite ukupni red reakcije.

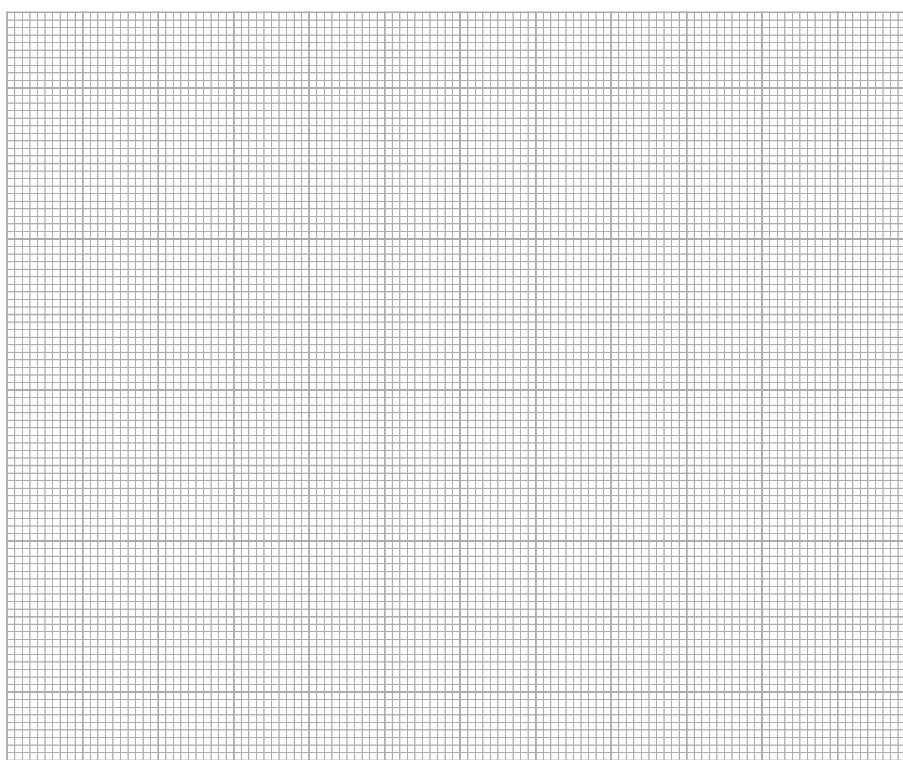
(R: $n = 3$)



Slika 61. Kinetika 0. reda s obzirom na $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ion prema podacima iz tablice 19.



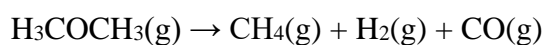
Slika 62. Kinetika 1. reda s obzirom na $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ion prema podacima iz tablice 19.



Slika 63. Kinetika 2. reda s obzirom na $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ion prema podacima iz tablice 19.

Kinetika redukcije $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ iona Fe^{2+} ionima je _____ reda.

Z86. Pri 504 °C dimetileter, jedan od rashladnih plinova u hladnjacima, se raspada prema jednadžbi kemijske reakcije



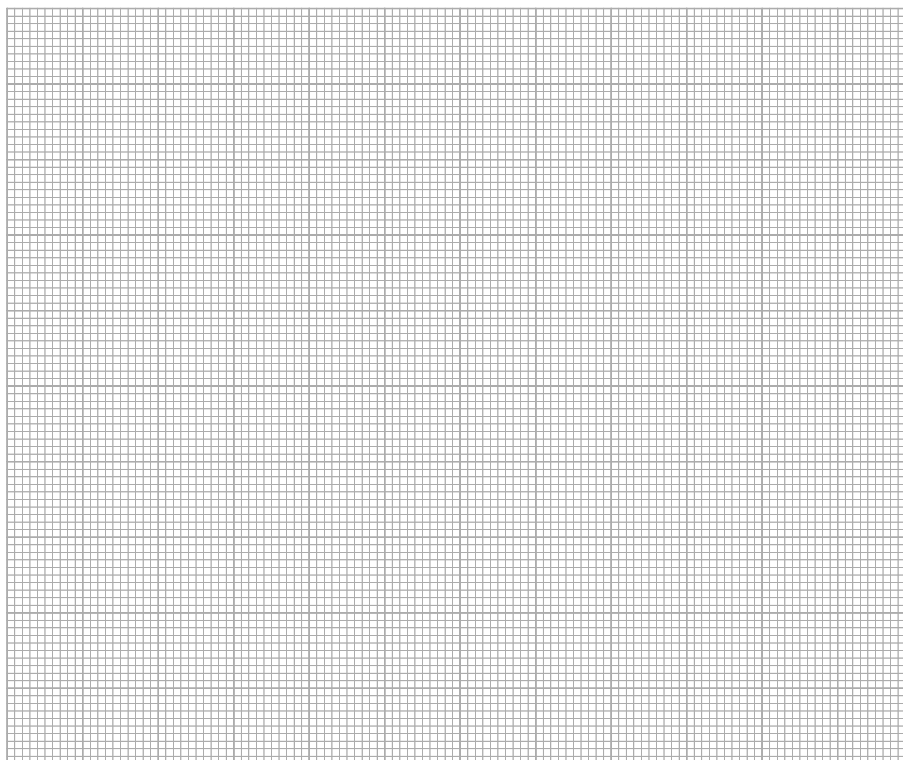
Ukupni tlak reakcijskog sustava stalnog volumena praćen je kao funkcija vremena (tablica 20.) kako bi se proučila kinetika raspada dimetiletera.

Tablica 20. Ukupni tlak reakcijske smjese prilikom raspada dimetiletera pri 504 °C.

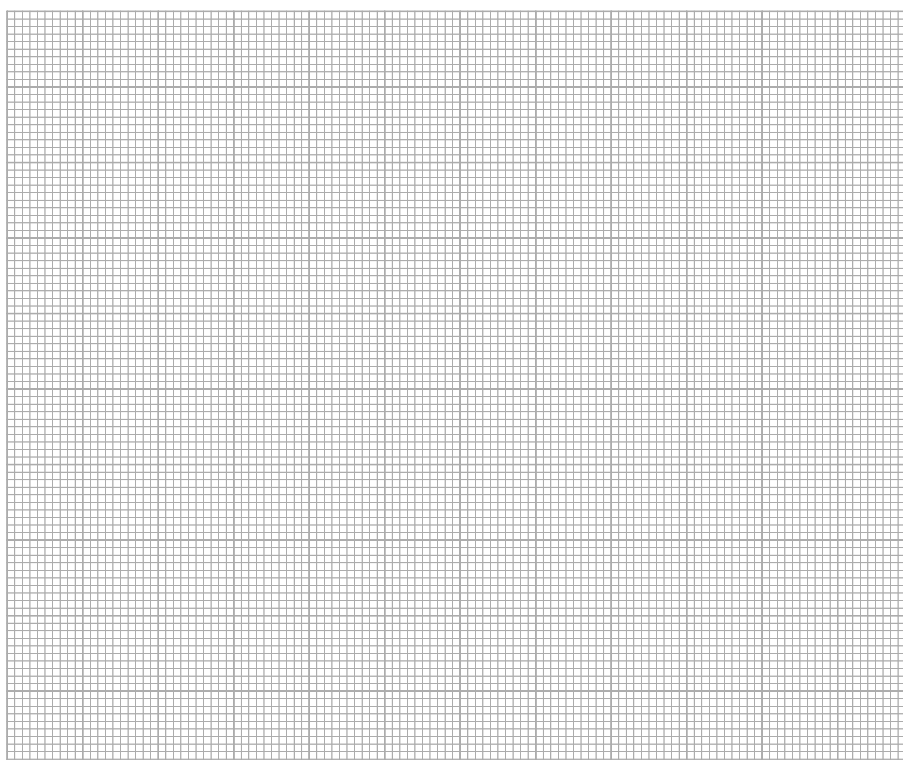
		0. RED	1. RED	2. RED
t / s	$p_{\text{uk}} / \text{kPa}$			
0	41,6			
777	65,1			
1195	74,9			
3155	103,9			

a) U potpunosti tablicu 20. s izrazima za nulti, prvi i drugi red reakcije i odredite ukupni red reakcije raspada dimetiletera. Pretpostavite idealno ponašanje plinova.

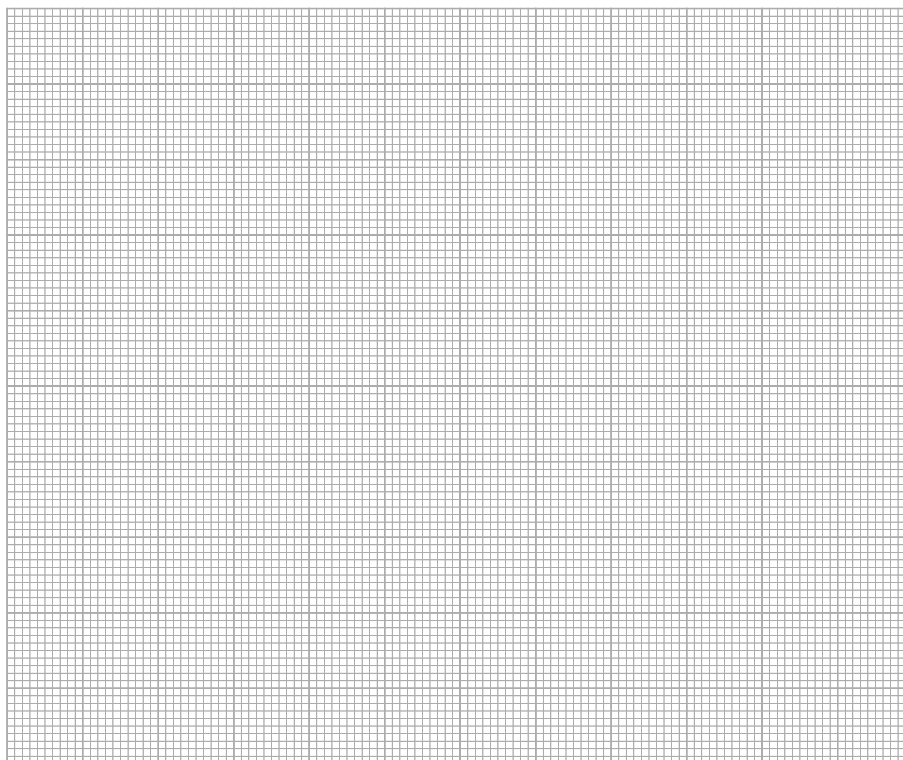
(R: $n = 1$)



Slika 64. Kinetika 0. reda prema podacima iz tablice 20.



Slika 65. Kinetika 1. reda prema podacima iz tablice 20.



Slika 66. Kinetika 2. reda prema podacima iz tablice 20.

Kinetika reakcije raspada dimetiletera je _____ reda.

b) Odredite koeficijent brzine raspada dimetiletera pri 504 °C.

(R: $k = 4,38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)

c) Izračunajte vrijeme polureakcije raspada dimetiletera pri 504 °C.

(R: $t_{1/2} = 1581,3$ s)

Z87. Ciklopropan se do sredine 1980-tih koristio za anesteziju u medicini. Ovaj anestetik pri višim temperaturama izomerizira u propen:



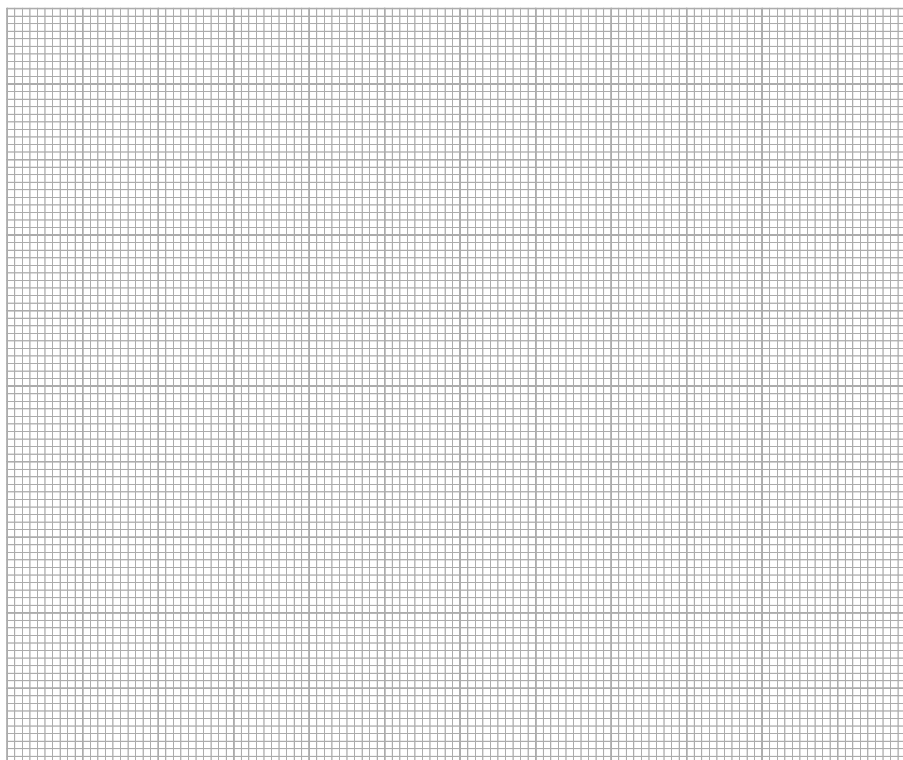
U zatvorenoj posudi stalna volumena praćen je parcijalni tlak plinovitog ciklopropana za vrijeme izomerizacije (tablica 21.).

Tablica 21. Kinetika izomerizacije ciklopropana u propen pri 500 °C i početnom tlaku od 1,3 bara.

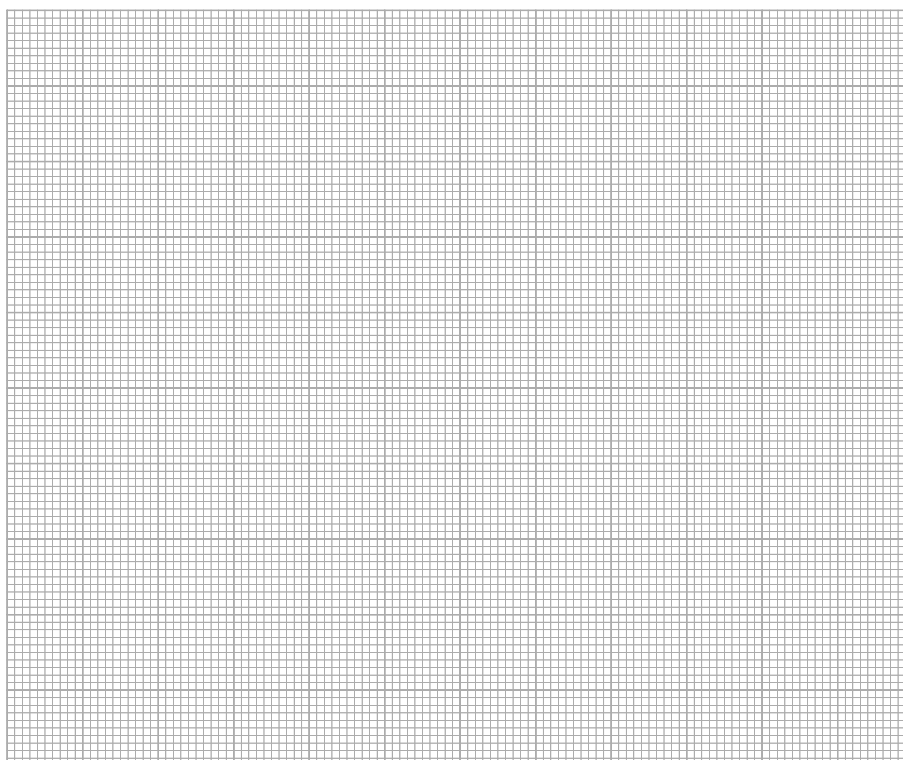
		0. RED	1. RED	2. RED
t / min	p_t / bar			
10	0,8980			
40	0,2960			
70	0,0974			
100	0,0321			

a) Upotpunite tablicu 21. s izrazima za nulti, prvi i drugi red reakcije te odredite ukupni red reakcije raspada ciklopropana. Pretpostavite idealno ponašanje plinova.

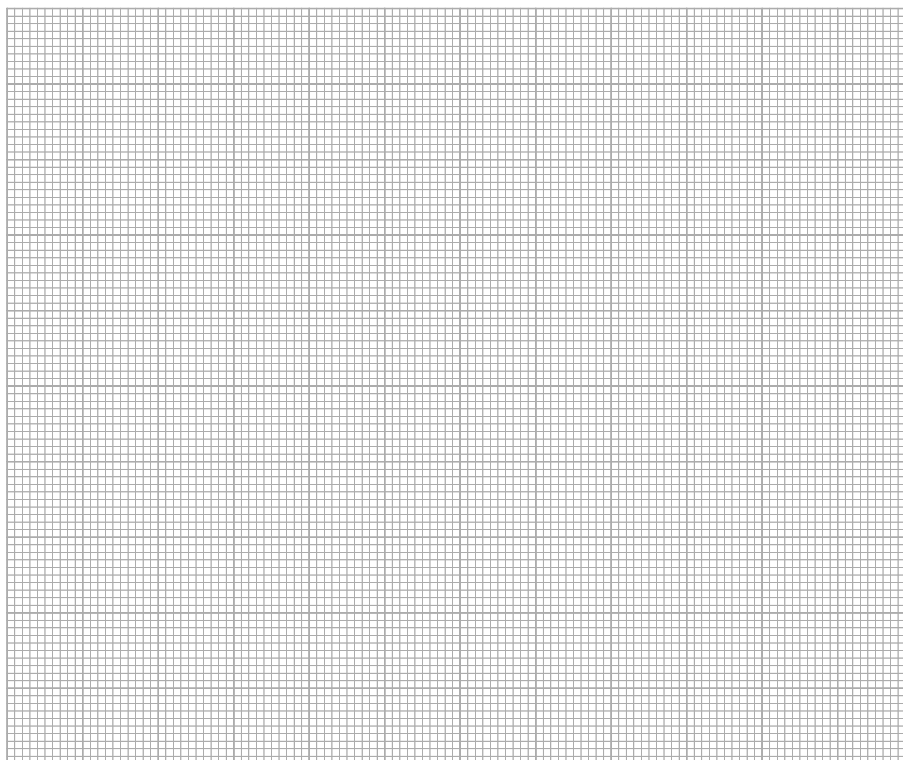
(R: $n = 1$)



Slika 67. Kinetika 0. reda prema podacima iz tablice 21.



Slika 68. Kinetika 1. reda prema podacima iz tablice 21.



Slika 69. Kinetika 2. reda prema podacima iz tablice 21.

Kinetika reakcije izomerizacije ciklopropana je _____ reda.

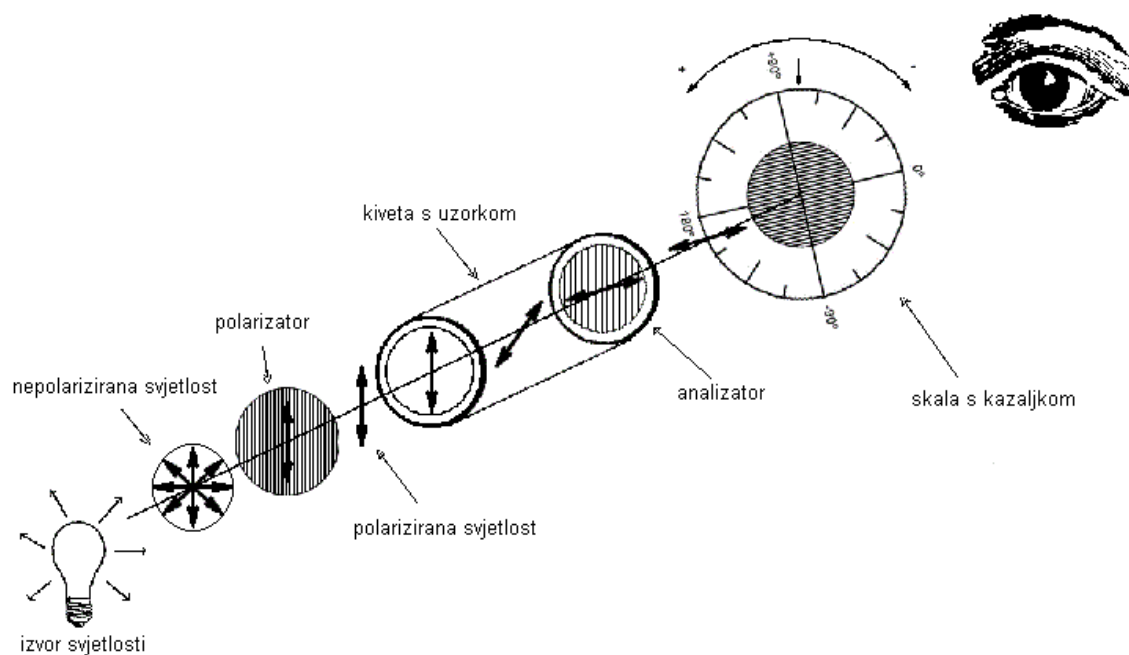
b) Odredite koeficijent brzine izomerizacije ciklopropana pri 500 °C.

(R: $k = 6,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)

Z88. Brzina vezanja glukoze ($C_6H_{12}O_6$) na enzim heksokinazu koji je imobiliziran na površini zlatne pločice ovisi samo o koncentraciji glukoze u otopini. Kako bi se proučila kinetika ovog procesa polarimetrom (slika 70. i 71.) mjeren je kut zakretanja linearno polarizirane svjetlosti otopine optički aktivne glukoze na samom početku procesa pri različitim početnim koncentracijama glukoze (tablica 22.).



Slika 70. Polarimetar.



Slika 71. Princip rada polarimetra.

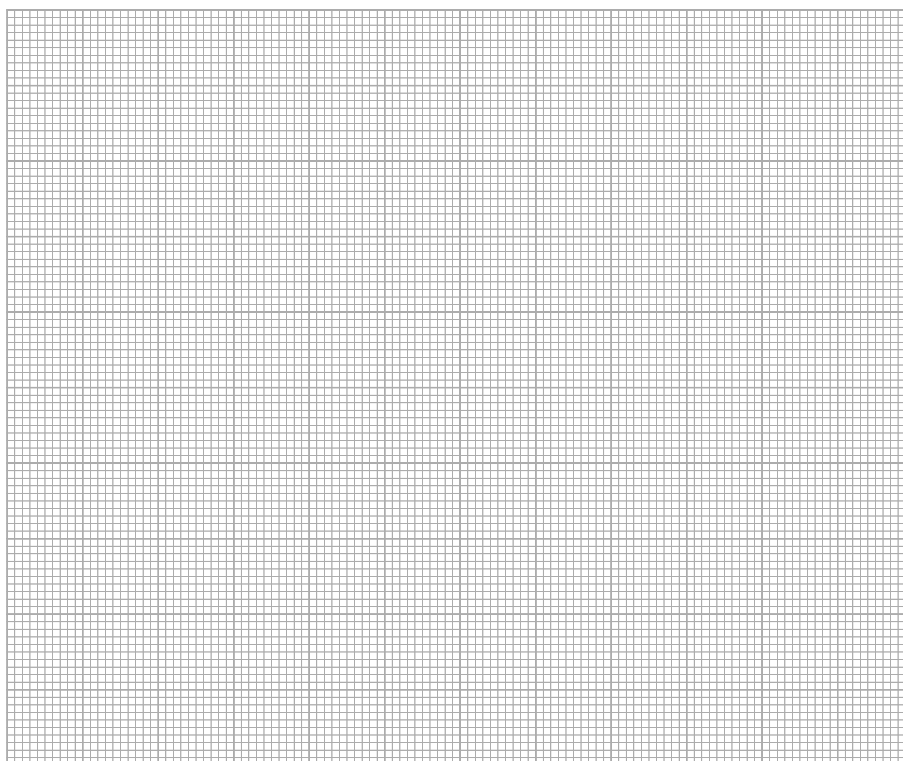
Tablica 22. Kut zakretanja linearno polarizirane svjetlosti izmjeren u debljini kivete 1 dm pri 20 °C i 589,3 nm na samom početku ($\Delta t = 1 \mu\text{s}$) vezanja glukoze na imobilizirani enzim heksokinazu u ovisnosti o početnoj koncentraciji glukoze.

$c_0 / \text{mmol dm}^{-3}$	$\alpha / ^\circ$	$c / \text{mmol dm}^{-3}$	$v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$\log(c_0 / \text{mol dm}^{-3})$	$\log(v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})$
1,00	0,00945				
1,54	0,01455				
3,12	0,02947				
4,02	0,03798				

- a) Ako specifični kut zakretanja vodene otopine glukoze pri 20 °C i 589,3 nm iznosi $52,7 \text{ } ^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3$ izračunajte koncentracije glukoze (c) nakon 1 μs promatranog procesa i upotpunite tablicu 22.

b) Za različite početne koncentracije glukoze izračunajte početne brzine promatrane reakcije (v_0) i pripadajuće logaritamske vrijednosti te upotpunite tablicu 22.

c) Nacrtajte graf ovisnosti $\log(v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-3})$ o $\log(c_0 / \text{mol dm}^{-3})$.

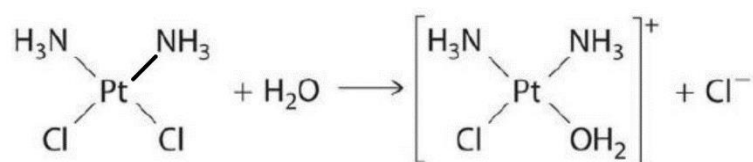


Slika 72. Početna brzina vezanja glukoze na heksokinazu u ovisnosti o početnoj koncentraciji glukoze prema podacima iz tablice 22.

d) Metodom početnih brzina odredite red i koeficijent brzine reakcije vezanja glukoze na imobilizirani enzim pri 20 °C.

(R: $n = 1$, $k = 4,92 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$)

Z89. Cisplatin je jedan od prvih anorganskih kemoterapijskih lijekova koji se koristi za liječenje čitavog niza karcinoma. Farmakološki aktivna forma cisplatina nastaje njegovom hidrolizom

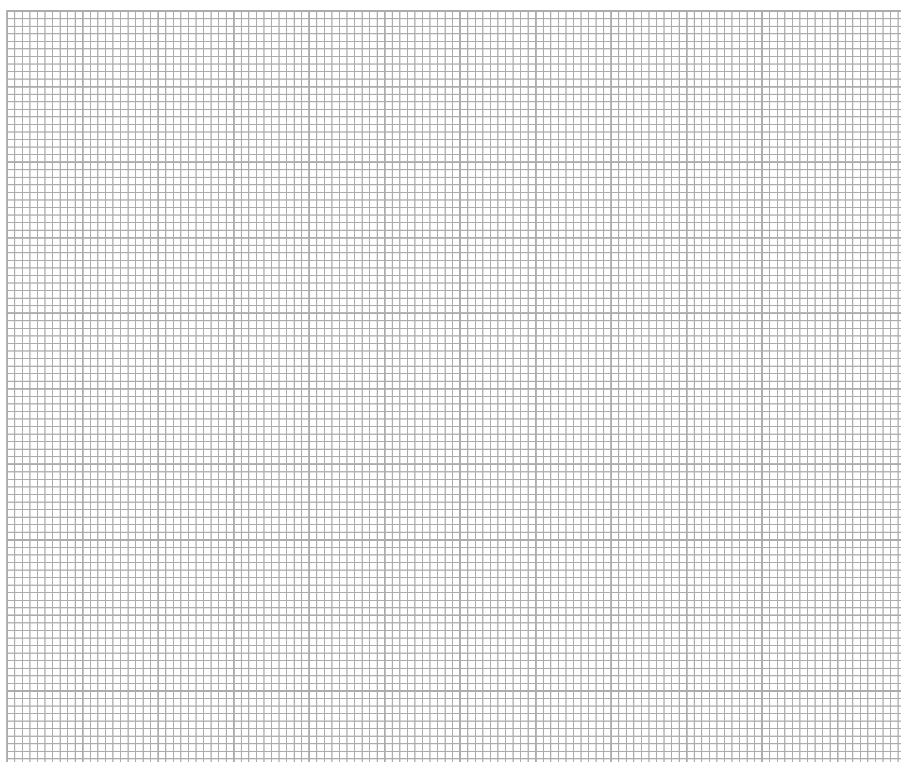


koja dalje vodi do vezanja molekula aktiviranog cisplatina na DNA i time do inhibicije rasta tumorskih stanica. Kako bi se bolje proučila kinetika hidrolize cisplatina, određena je početna brzina ove reakcije pri različitim početnim koncentracijama reaktanta (tablica 23.).

Tablica 23. Početna brzina hidrolize cisplatina u ovisnosti o početnoj koncentraciji cisplatina pri 25 °C i pH = 7,0.

$c_0 / \text{mol dm}^{-3}$	$10^5 v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$	$\log(c_0 / \text{mol dm}^{-3})$	$\log(v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1})$
0,006	0,91	-2,22	-5,04
0,012	1,80	-1,92	-4,74
0,024	3,59	-1,62	-4,44
0,030	4,52	-1,52	-4,34

- a) U tablici 23. napisane su i logaritamske vrijednosti početnih koncentracija i početnih brzina za hidrolizu cisplatina. Prema tim podacima nacrtajte grafički prikaz ovisnosti logaritma početne brzine o logaritmu početne koncentracije cisplatina.



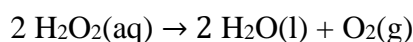
Slika 73. Početna brzina hidrolize cisplatina u ovisnosti o početnoj koncentraciji cisplatina prema podacima iz tablice 23.

b) Metodom početnih brzina odredite red i koeficijent brzine hidrolize cisplatina pri 25 °C i pH = 7,0.

(R: $n = 1$; $k = 1,41 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)

- c) Koliko je vremena potrebno da se hidrolizira 90,0 % molekula cisplatina pri 25 °C i
pH = 7,0?
($t = 1633$ min)

Z90. Raspad vodikova peroksida spora je reakcija koja se može ubrzati dodatkom katalizatora kalijeva jodida.



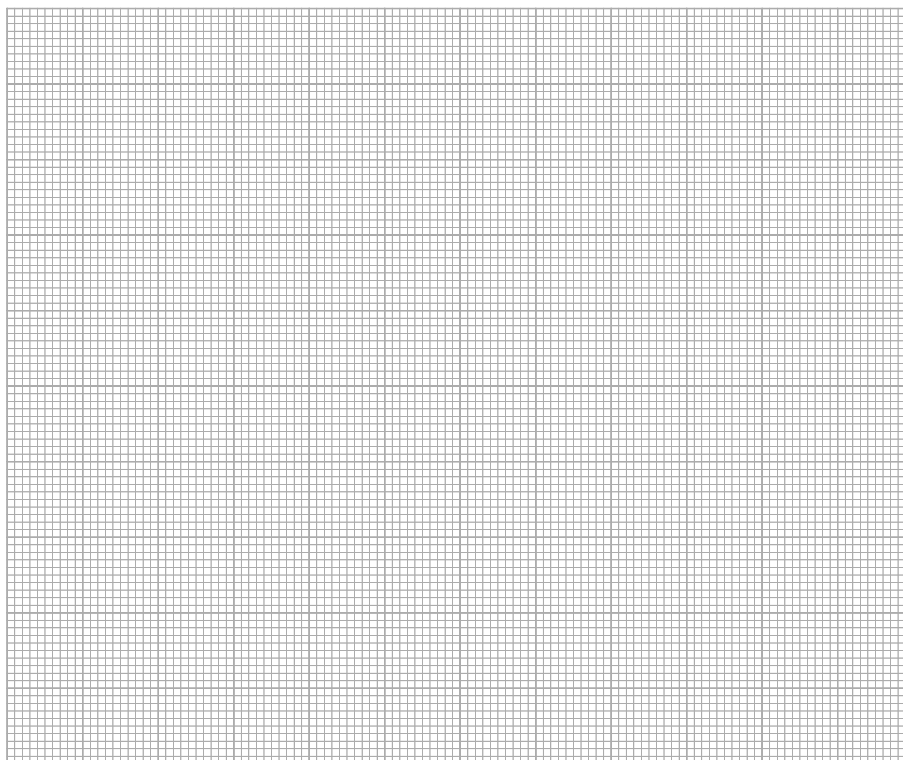
Brzina raspada u tom slučaju osim što ovisi o koncentraciji H_2O_2 ovisi i o koncentraciji katalizatora (KI). Na samom početku raspada, volumen razvijenog kisika linearno se mijenja u vremenu pa se jednostavno može odrediti početna brzina te reakcije.

a) Učinjen je set kinetičkih eksperimenata u kojima su određene početne brzine raspada H_2O_2 za različite početne koncentracije KI (tablica 24.). Pri tome je u svim eksperimentima početna koncentracija H_2O_2 bila jednaka i puno veća od početne koncentracije KI.

Tablica 24. Početna brzina raspada vodikova peroksida ($c_0 = 0,948 \text{ mol dm}^{-3}$) pri 20 °C u ovisnosti o početnoj koncentraciji katalizatora kalijeva jodida.

$c_0(\text{KI}) / \text{mol dm}^{-3}$	$10^4 v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$\log[c_0(\text{KI})/\text{mol dm}^{-3}]$	$\log[v_0/\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}]$
0,05	4,5	-1,30	-3,35
0,10	9,5	-1,00	-3,02
0,15	14,0	-0,82	-2,85
0,20	19,3	-0,70	-2,71

Prema podacima iz tablice 24. nacrtajte grafički prikaz ovisnosti logaritma početne brzine raspada H_2O_2 o logaritmu početne koncentracije KI.



Slika 74. Utjecaj početne koncentracije KI na početnu brzinu raspada H₂O₂ prema podacima iz tablice 24.

b) Metodom početnih brzina odredite parcijalni red reakcije s obzirom na KI.

(R: $m = 1$)

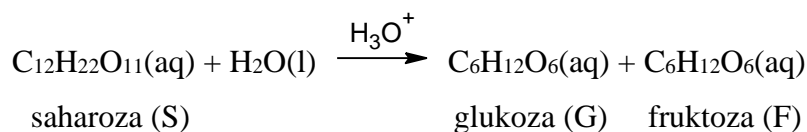
- c) Analogno prvom, učinjen je drugi set kinetičkih eksperimenata u kojima su određene početne brzine raspada H_2O_2 ali ovoga puta za različite početne koncentracije H_2O_2 . Pri tome je u svim eksperimentima početna koncentracija KI bila jednaka i iznosila je $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$. Eksperimentalno dobivena ovisnost logaritma početne brzine raspada H_2O_2 o logaritmu početne koncentracije H_2O_2 pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ glasi

$$\log(v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}) = 1,0026 \times \log [c_0(\text{H}_2\text{O}_2) / \text{mol dm}^{-3}] - 2,8569$$

Metodom početnih brzina odredite parcijalni red reakcije s obzirom na H_2O_2 te koeficijent brzine raspada H_2O_2 kataliziranog s KI.

(R: $n = 1$; $k = 9,3 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Z91. U kiselom mediju saharoza hidrolizira na svoje sastavne monosaharide glukozu i fruktozu. To možemo prikazati pojednostavljenom jednadžbom kemijske reakcije:



Kinetika ove reakcije praćena je polarimetrom (tablica 25.).

Tablica 25. Kut zakretanja linearno polarizirane svjetlosti izmjeren u debljini kivete 1 dm pri 20 °C i 589 nm tijekom hidrolize saharoze u otopini HCl ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$).

t / min	$\alpha_t / ^\circ$	$c_t(\text{S}) / \text{mol dm}^{-3}$
0	11,27	
60	8,76	
120	6,69	

a) Reakcijska smjesa sadrži tri optički aktivne tvari (saharozu, glukozu i fruktozu) pa će izmjereni kut zakretanja te otopine u nekom trenutku t biti jednak

$$\alpha_t = \alpha_t(\text{S}) + \alpha_t(\text{G}) + \alpha_t(\text{F})$$

pri čemu su $\alpha_t(\text{S})$, $\alpha_t(\text{G})$ i $\alpha_t(\text{F})$ kutevi zakretanja saharoze, glukoze i fruktoze u tom trenutku vremena. Izračunajte koncentraciju saharoze na početku hidrolize, u 60. i 120. minuti hidrolize te upotpunite tablicu 25. Specifični kutevi zakretanja otopina saharoze, glukoze i fruktoze pri 20 °C i 589 nm redom iznose $66,4^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3$, $52,7^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3$ i $-92,0^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3$.

- b) Iz kuteva zakretanja utvrđena je koncentracija saharoze na početku hidrolize ($c = 0,4959 \text{ mol dm}^{-3}$), u 60. minuti ($c = 0,4117 \text{ mol dm}^{-3}$) i u 120. minuti hidrolize ($c = 0,3422 \text{ mol dm}^{-3}$). Bez crtanja grafova odredite kojeg je reda promatrana reakcija i izračunajte koeficijent brzine te reakcije pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ i koncentraciji HCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.
(R: $n = 1$ i $k = 0,0031 \text{ min}^{-1}$)

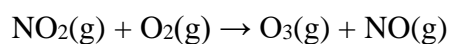
c) Zakon brzine hidrolize saharoze pri 20 °C i koncentraciji HCl 0,5 mol dm⁻³ glasi

$$v = 0,0115 \text{ min}^{-1} \times c_t(\text{S})$$

Nakon koliko vremena od početka hidrolize će omjer množina saharoze, glukoze i fruktoze u reakcijskoj smjesi biti 1:1:1 pri navedenim eksperimentalnim uvjetima?

($t = 60,3 \text{ min}$)

Z92. Ozon koji se nalazi u višim dijelovima atmosfere (stratosferi) nas štiti od štetnog UV zračenja. S druge strane, ozon koji se nalazi u nižim dijelovima atmosfere (u troposferi) zbog svojih izraženih oksidirajućih svojstva oštećuje ljudski respiratorni sustav. U urbanim područjima ozon nastaje reakcijom kisika s dušikovim dioksidom kojeg u velikoj mjeri ispuštaju automobili i tvornice



Zakon brzine za navedenu reakciju glasi:

$$v = k \cdot c(\text{NO}_2)$$

- a) Kojeg je reda napisana kemijska reakcija?
- b) Da bi se koncentracija NO_2 u atmosferi smanjila na četvrtinu početne koncentracije pri $20\text{ }^\circ\text{C}$ potrebno je 3 minute i 18 sekundi. Izračunajte koeficijent brzine reakcije kojom nastaje ozon. Pretpostavite idealno ponašanje plinova.
(R: $k = 7,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)

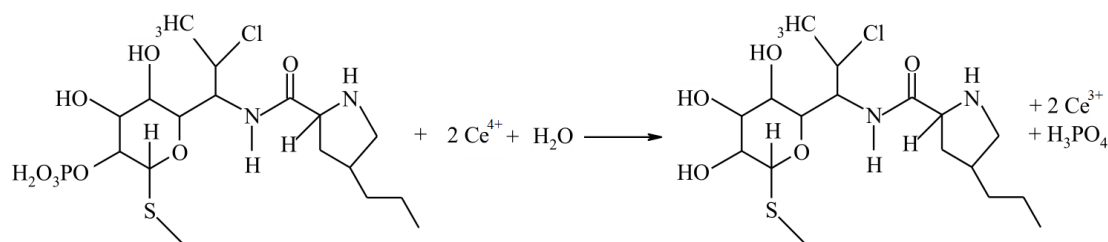
c) Množinski udio dušikova dioksida u zraku je 10^{-7} (0,1 ppm). Izračunajte početnu brojčanu koncentraciju molekula NO_2 u atmosferi (u cm^{-3}) pri 101 325 Pa i 20 °C.

(R: $C_0 = 2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$)

d) Ako pretpostavimo da u atmosferi na početku nije bilo ozona, kolika će biti brojčana koncentracija ozona (u cm^{-3}) nakon 1 minute?

(R: $C(\text{O}_3) = 8,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$)

Z93. Klindamicin fosfat (CYN-P) je semisintetski antibiotik koji se pripravlja iz linkomicina. Ovaj antibiotik djelotvoran je protiv gram-pozitivnih bakterija, toksoplazma i mikoplazma te mnogih anaerobnih bakterija. Oksidacijom klindamicin fosfata s Ce^{4+} ionima u vodenoj otopini perkloratne kiseline nastaje hidroksilna forma klindamicin fosfata (CYN-OH)



Zakon brzine ove reakcije pri stalnom pH otopine i konstantnoj temperaturi glasi

$$v = kc(\text{Ce}^{4+})c(\text{CYN-P})$$

pri čemu je k koeficijent brzine reakcije, a $c(\text{Ce}^{4+})$ i $c(\text{CYN-P})$ su koncentracije reaktanata.

U slučaju kada je početna koncentracija CYN-P, $c_0(\text{CYN-P})$, značajno veća od početne koncentracije Ce^{4+} iona, $c_0(\text{Ce}^{4+})$, ovisnost koncentracije tih iona o vremenu (t) bit će dana izrazom

$$c(\text{Ce}^{4+}) = c_0(\text{Ce}^{4+})e^{-2kc_0(\text{CYN-P})t}$$

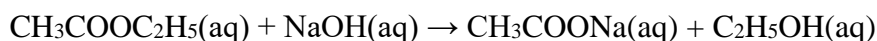
- a) Kada su početne koncentracije klindamicin fosfata $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i Ce^{4+} iona $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ vrijeme polureakcije s obzirom na Ce^{4+} ione pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi 12,3 minuta. Odredite koeficijent brzine oksidacije klindamicin fosfata pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
(R: $k = 0,470 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

b) Izračunajte brzinu oksidacije klindamicin fosfata i koncentraciju Ce^{4+} iona u 20-toj minuta nakon početka reakcije pri $37\text{ }^\circ\text{C}$ kada su početne koncentracije klindamicin fosfata $1,00 \cdot 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ i Ce^{4+} iona $5,00 \cdot 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$. Pri $37\text{ }^\circ\text{C}$ koeficijent brzine oksidacije klindamicin fosfata iznosi $0,870\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

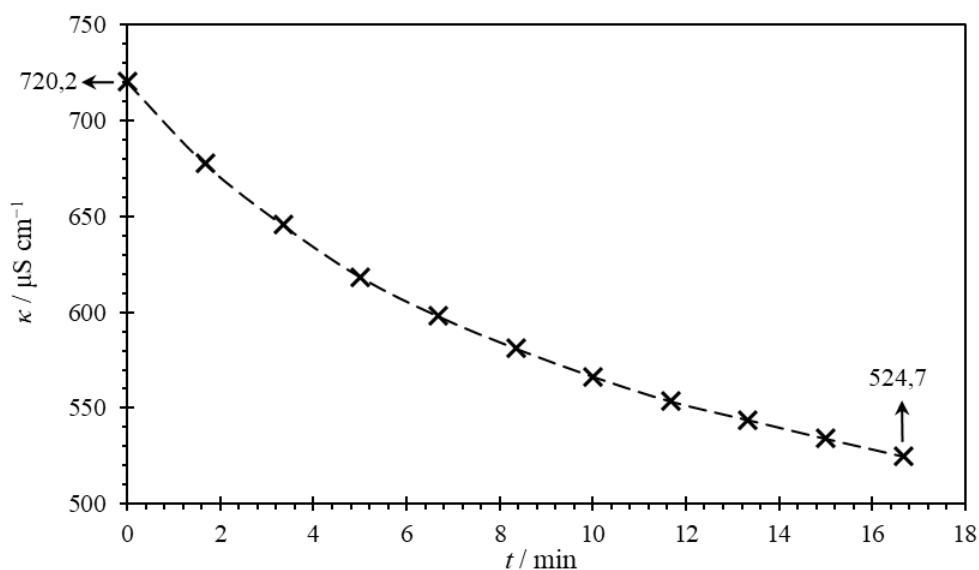
(R: $v = 5,39 \times 10^{-9}\text{ mol dm}^{-3}\text{ s}^{-1}$)

- c) Kolika je koncentracija produkta CYN-OH u petoj minuti nakon početka oksidacije klindamicin fosfata pri 37 °C, ako su početne koncentracije klindamicin fosfata $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i Ce^{4+} iona $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$? Pretpostavite da na početku reakcije nije bilo CYN-OH u otopini.

(R: $c(\text{CYN-OH}) = 1,02 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

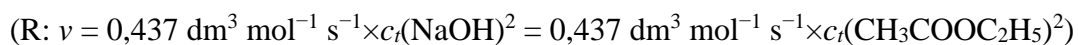
Z94. Hidroliza etil-acetata u vodenoj otopini natrijeva hidroksida

industrijski je značajan proces kojim se dobiva etanol i natrijev acetat. Kinetika ove reakcije drugog reda (1. reda s obzirom na oba reaktanta) praćena je mjerenjem električne provodnosti reakcijske smjese u vremenu (slika 75.) za slučaj kada su početne koncentracije reaktanata bile jednake.



Slika 75. Vremenska ovisnost električne provodnosti reakcijske smjese tijekom hidrolize etil-acetata natrijevom lužinom pri 50 °C.

a) Napišite izraz za zakon brzine promatrane reakcije, ako koeficijent brzine iznosi 0,437 dm³ mol⁻¹ s⁻¹ pri 50 °C.



b) Prema slici 75. izračunajte maksimalnu brzinu hidrolize etil-acetata pri istraženim uvjetima. Ionske molarne provodnosti pri beskonačnom razrjeđenju i 50 °C za ione Na^+ , OH^- i CH_3COO^- redom iznose $86,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $288,7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ i $81,8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

(R: $v_{\text{max}} = 1,6 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)

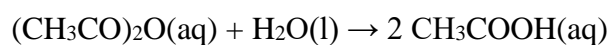
c) Kolika je koncentracija etil-acetata u desetoj minuti ove reakcije?

(R: $c_t(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 1,3 \text{ mmol dm}^{-3}$)

d) Koliko vremena je potrebno da množine etil-acetata i natrijeva acetata budu jednake u reakcijskoj smjesi?

(R: $t = 1193,4 \text{ s}$)

Z95. Acetanhidrid je vjerojatno najvažniji član anhidrida organskih kiselina, jer se često koristi za acetiliranje u organskoj sintezi. Ovaj anhidrid reagira s vodom



pri čemu nastaje octena kiselina. Kako je octena kiselina slabi elektrolit, hidrolizu acetanhidrida pogodno je pratiti konduktometrijski.

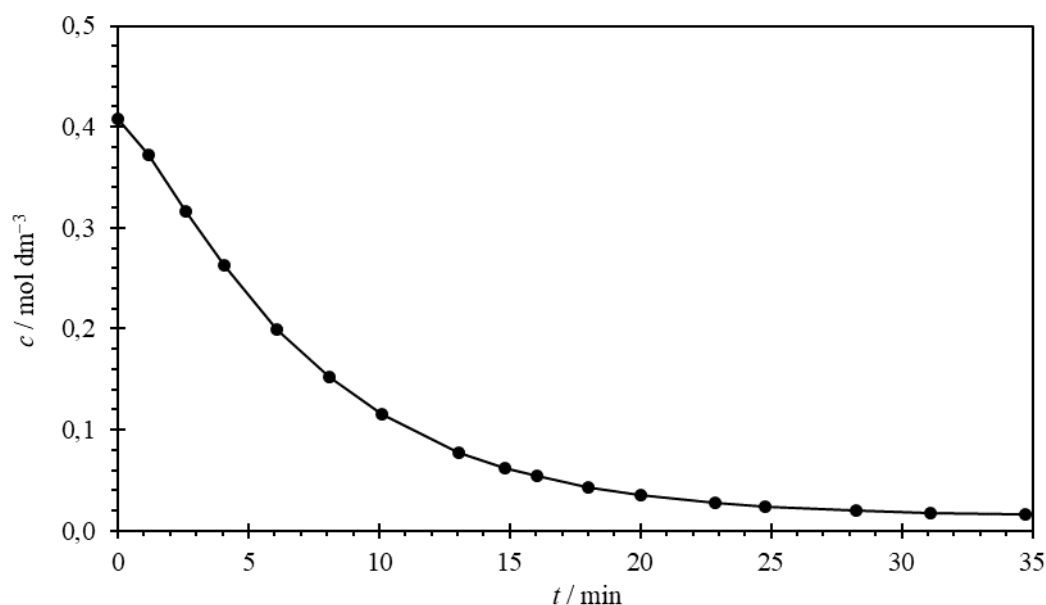
a) U reakcijskoj ćeliji pomiješan je acetanhidrid s deioniziranom vodom i nakon četvrte minute hidrolize izmjerena je električna provodnost otopine pri 23 °C. Provodnost je iznosila 873,6 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Izračunajte stupanj disocijacije octene kiseline pri 23 °C u tom trenutku hidrolize. Molarna provodnost octene kiseline pri beskonačnom razrjeđenju iznosi 390,5 $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$, dok je koncentracijska konstanta disocijacije octene kiseline u vodi $1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

(R: $\alpha = 7,76 \cdot 10^{-3}$)

- b) Kolika je koncentracija acetanhidrida nakon četvrte minute hidrolize provedene pri 23 °C, ako je početna koncentracija acetanhidrida bila 0,4075 mol dm⁻³?

(R: $c_t = 0,2634$ mol dm⁻³)

- c) Konduktometrijskim mjerenjima ustanovljeno je da hidroliza acetanhidrida prati kinetiku 1. reda. Na slici 76. prikazano je smanjenje koncentracije acetanhidrida tijekom hidrolize pri 23 °C. Skicirajte na slici 76. kako bi izgledala vremenska ovisnost koncentracije acetanhidrida tijekom njegove hidrolize pri 20 °C, ako je početna koncentracija acetanhidrida ista kao i pri 23 °C.

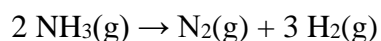


Slika 76. Vremenska ovisnost koncentracije acetanhidrida tijekom njegove hidrolize pri 23 °C. Početna koncentracija acetanhidrida bila je 0,4075 mol dm⁻³.

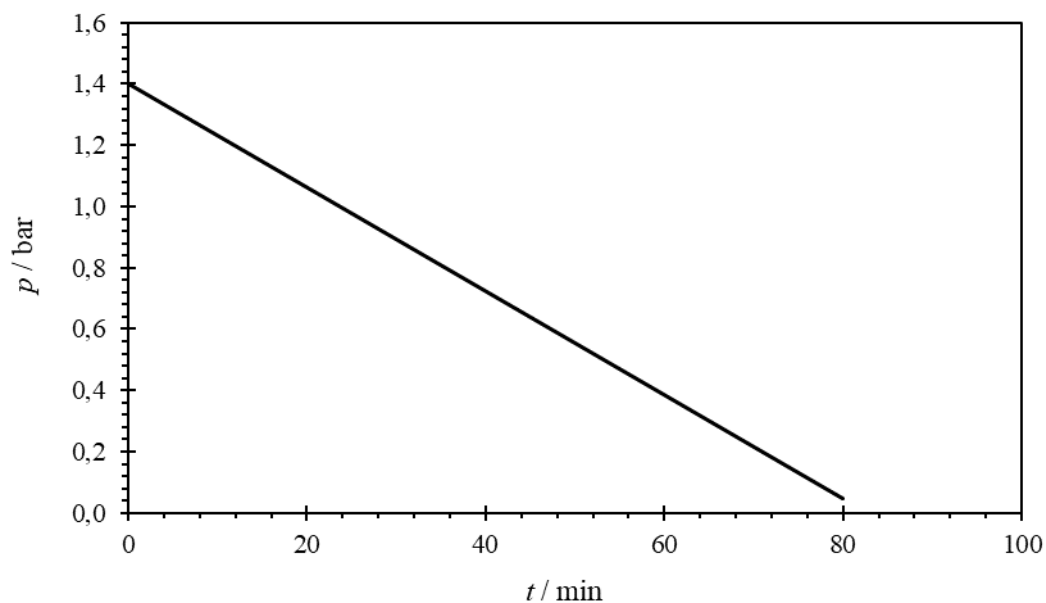
d) Izračunajte koncentraciju acetanhidrida nakon četvrte minute hidrolize provedene pri 20 °C, ako je početna koncentracija acetanhidrida 0,4075 mol dm⁻³. Koeficijent brzine hidrolize acetanhidrida pri 20 °C iznosi 0,106 min⁻¹.

(R: $c_t = 0,2667$ mol dm⁻³)

Z96. Pri 856 °C plinoviti amonijak se raspada na elementarni dušik i vodik



U jednom eksperimentu je u reakcijskoj posudi stalnog volumena praćeno kako se mijenja parcijalni tlak amonijaka u vremenu prilikom njegova raspada pri 856 °C (slika 77.).



Slika 77. Parcijalni tlak amonijaka u ovisnosti o vremenu prilikom njegovog raspada u reakcijskoj posudi stalnog volumena pri 856 °C.

a) Kojeg je reda promatrana reakcija?

(R: $n = 0$)

- b) Ako je eksperimentalno određeno da se parcijalni tlak amonijaka tijekom raspada mijenja prema izrazu

$$p = -0,0169 \text{ bar min}^{-1} \times t + 1,3989 \text{ bar}$$

odredite koeficijent brzine te reakcije pri 856 °C i izrazite ga u mol dm⁻³ s⁻¹.

(R: $k = 1,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)

c) Kolika je množinska koncentracija amonijaka (izražena u mol dm⁻³) nakon jednog sata od početka raspada?

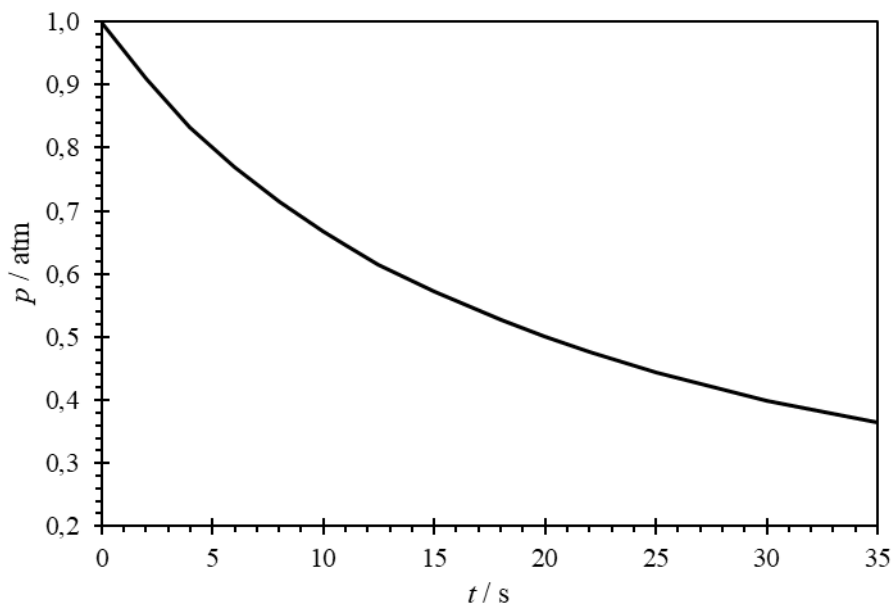
(R: $c_t = 0,0041$ mol dm⁻³)

d) Na slici 77. skicirajte ovisnost promjene parcijalnog tlaka amonijaka prilikom njegovog raspada pri 856 °C kada je početni parcijalni tlak amonijaka 1,0 bar.

Z97. Pri visokim temperaturama dušikov monoksid se raspada na kisik i dušik



Ovaj raspad slijedi kinetiku 2. reda što se vidi na slici 78. iz vremenske promjene parcijalnog tlaka dušikova monoksida.



Slika 78. Smanjenje parcijalnog tlaka dušikova monoksida tijekom njegovog raspada pri 1200 °C. Početni parcijalni tlak dušikova monoksida bio je 1 atm.

a) Sa slike 78. odredite vrijeme poluraspada dušikova monoksida, tj. vrijeme koje je potrebno da se parcijalni tlak dušikova monoksida smanji na polovinu početnog.

(R: $t_{1/2} = 20 \text{ s}$)

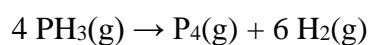
b) Na temelju vremena poluraspada izračunajte koeficijent brzine raspada dušikova monoksida pri 1200 °C. U računu pretpostavite idealno ponašanje plinova.

(R: $k = 3,02 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

- c) Izračunajte množinsku koncentraciju dušikova monoksida u desetoj sekundi njegova raspada pri 1200 °C i iskažite je u mol dm⁻³.

(R: $c_t = 5,52 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³)

Z98. Fosfin je proziran, zapaljiv i vrlo otrovan plin koji se pri 698 °C uz nanočestice volframa kao katalizatora raspada na elementarni fosfor i vodik



Pri velikim tlakovima fosfina i 698 °C ovaj raspad slijedi kinetiku 0. reda uz koeficijent brzine od $4,22 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

a) Raspadom fosfina koji se nalazi u bakrenoj posudi stalnog volumena povećava se broj čestica plina, a time i tlak unutar posude raste. Kada tlak unutar posude postigne kritičnu vrijednost od 1,7 bara posuda će puknuti. Izračunajte koliko vremena mora proći od početka raspada fosfina da posuda pukne, ako je na početku reakcije u posudi bio prisutan samo fosfin pri tlaku od 1,0 bar. Pretpostavite idealno ponašanje plinova.

(R: $t = 6847 \text{ s}$)

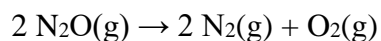
b) Izračunajte koliki je maksimalni tlak koji se može postići u posudi raspadom fosfina pri 698 °C kada bi se sav fosfin potrošio. U računu pretpostavite idealno ponašanje plinova te da je na početku reakcije u posudi bio prisutan samo fosfin pri tlaku od 1,0 bar.

(R: $p_{uk,t} = 1,75$ bar)

c) Za razliku od velikih tlakova kod kojih je brzina raspada fosfina katalizirana nanočesticama volframa neovisna o koncentraciji fosfina, pri malim tlakovima fosfina brzina njegovog raspada bit će proporcionalna njegovoj koncentraciji. Zašto pri velikim tlakovima brzina raspada fosfina prestaje ovisiti o koncentraciji fosfina?

3.2. Utjecaj temperature na brzinu reakcije

Z99. Tijekom industrijske proizvodnje najlona kao nusprodukt nastaje dušikov(I) oksid. Dušikov(I) oksid je staklenički plin koji doprinosi globalnom zatopljenju Zemlje. Jedan od načina kojim se smanjuje otpuštanje dušikovog(I) oksida u atmosferu je katalitičkom razgradnjom dušikovog(I) oksida na platinskoj mreži do elementarnog dušika i kisika



Poznato je da navedeni katalitički raspad dušikovog(I) oksida prati kinetiku 0. reda.

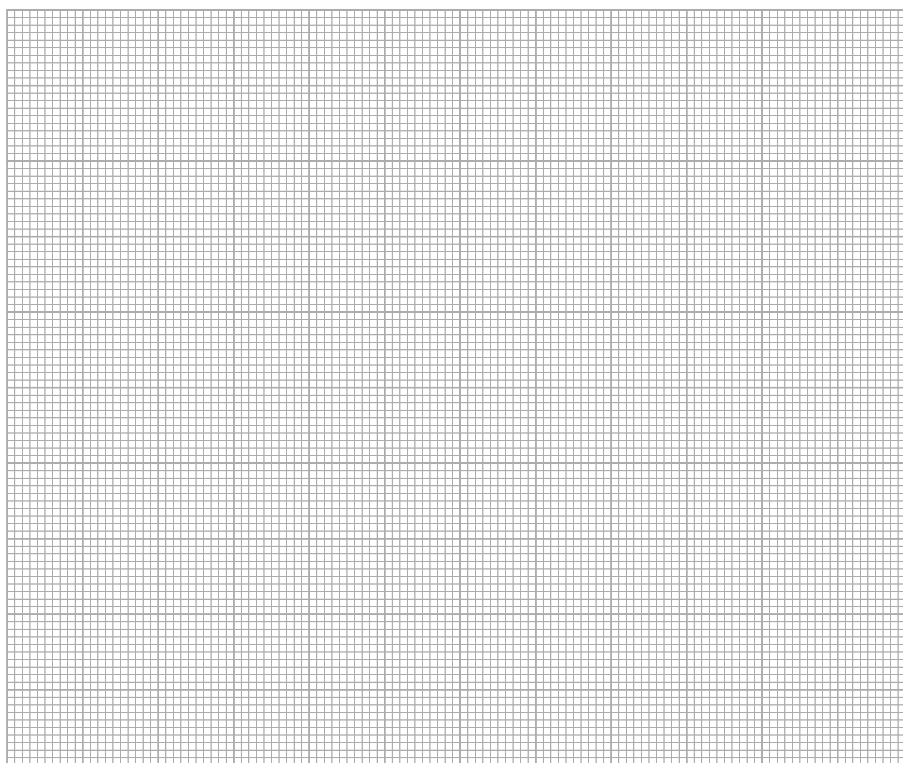
a) Energija aktivacije za raspad dušikovog(I) oksida na platini je $131,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, a predeksponencionalni faktor je $589 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Izračunajte početnu brzinu navedene reakcije pri $775 \text{ }^\circ\text{C}$.

(R: $v = 1,63 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)

- b) Koliko vremena je potrebno da se u potpunosti katalitički raspadne nastali dušikov(I) oksid pri 775 °C i 1010 hPa, ako je množinski udio dušikovog(I) oksida u smjesi nastalih plinova na početku raspada 40,0 %. Pretpostavite idealno ponašanje dušikovog(I) oksida.

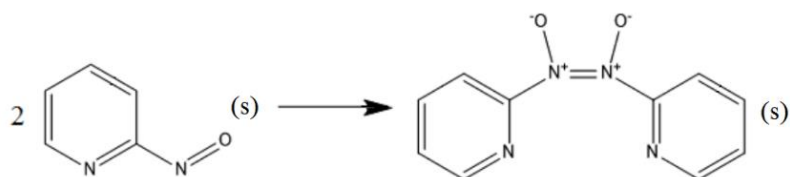
(R: $t = 14,2$ s)

- c) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti brzine raspada N_2O na platini o vremenu pri 775°C i 1010 hPa .



Slika 79. Vremenska ovisnost raspada dušikovog(I) oksida na platini pri 775°C i 1010 hPa .

Z100. Reakcijama u čvrstom stanju nisu potrebna ekološki neprihvatljiva otapala. Jedna od takvih reakcija je dimerizacija 2-nitrozopiridina pri kriogenim temperaturama:

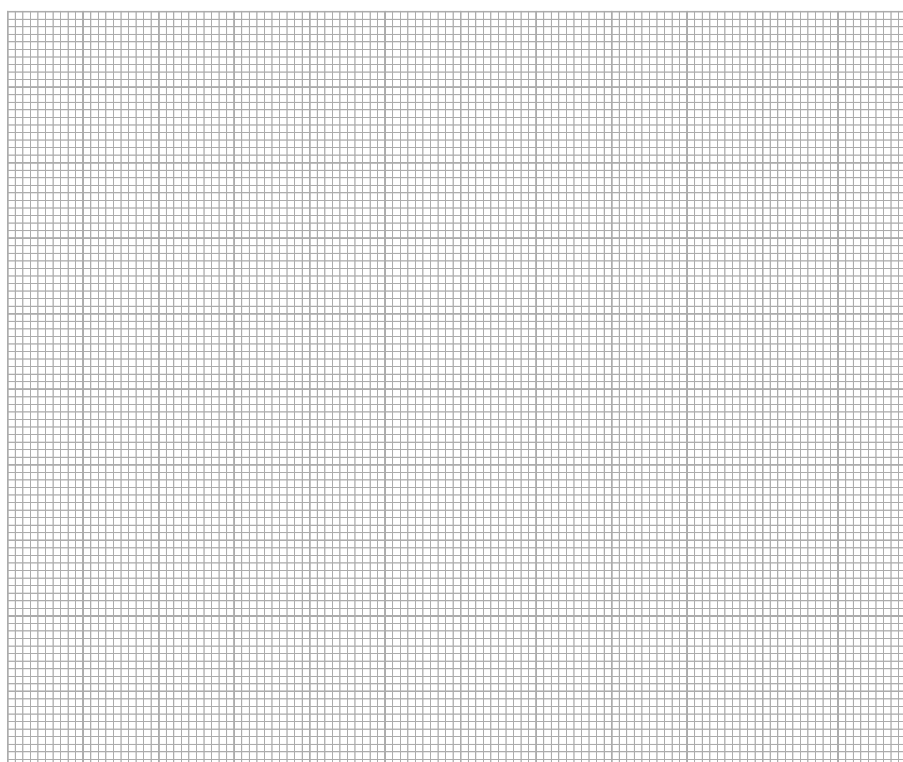


Pripravljen je 2-nitrozopiridin fotolizom Z-dimera prikazanog na shemi reakcije te je praćena brzina dimerizacije u temperaturnom području od 80 do 115 K (tablica 26.).

Tablica 26. Ovisnost koeficijenta brzine dimerizacije 2-nitrozopiridina o temperaturi.

T / K	$10^4 k / \text{s}^{-1}$	T^{-1} / K^{-1}	$\ln(k/\text{s}^{-1})$
80	2,23		
90	3,71		
100	4,91		
105	6,23		
115	8,47		

a) U potpunosti tablicu 26. i nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\ln(k/\text{s}^{-1})$ o T^{-1} .



Slika 80. Utjecaj temperature na brzinu dimerizacije prema podacima iz tablice 26.

b) Izračunajte energiju aktivacije za promatranu reakciju u čvrstom stanju.

(R: $E_a = 2,85 \text{ kJ mol}^{-1}$)

c) Energija aktivacije dimerizacije pripravljenog 2-nitrozopiridina u čvrstom stanju iznosi $2,85 \text{ kJ mol}^{-1}$, a u kloroformu (CHCl_3) iznosi $84,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Objasnite zašto se energije aktivacije za tu reakciju u čvrstom stanju i u CHCl_3 toliko razlikuju. Je li ta reakcija pri istoj temperaturi brža u čvrstom stanju ili u CHCl_3 ? Pretpostavite da su predeksponencijalni faktori za ta dva slučaja jednakog iznosa.

Z101. Malonska kiselina je dikarboksilna kiselina koja se raspada pri višim temperaturama:



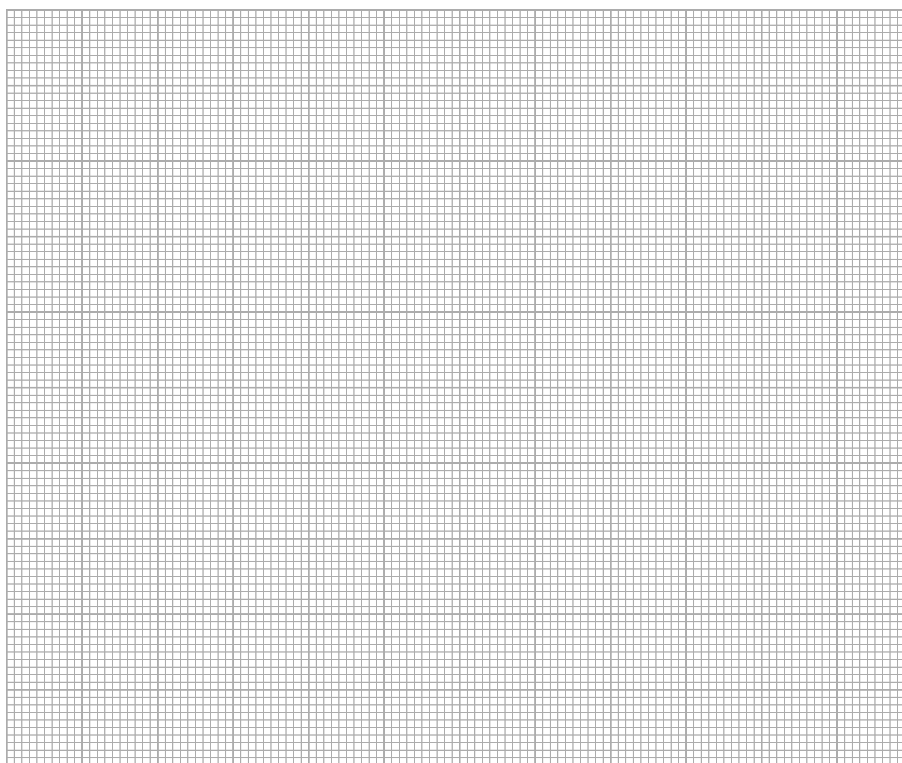
Za ovu reakciju određena je temperaturna ovisnost koeficijenta brzine (tablica 27.).

Tablica 27. Ovisnost koeficijenta brzine raspada malonske kiseline o temperaturi.

$\theta / ^\circ\text{C}$	$10^3 k / \text{s}^{-1}$	$10^3 T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$\ln(k / \text{s}^{-1})$
153,6	1,083		
143,2	0,410		
134,2	0,169		
129,4	0,107		

a) Kojege reda je promatrana reakcija i na temelju čega to zaključujete?

b) Upotpunite tablicu 27. i nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\ln(k/\text{s}^{-1})$ o $10^3 T^{-1} / \text{K}^{-1}$.

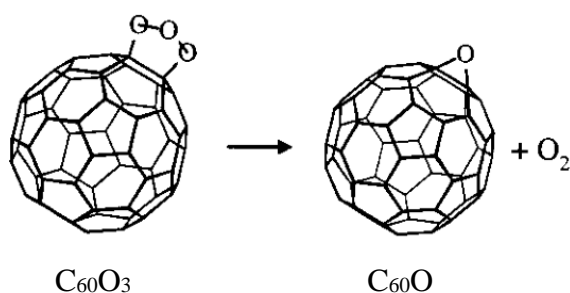


Slika 81. Kinetika raspada malonske kiseline prema podacima iz tablice 27.

c) Odredite energiju aktivacije za promatranu reakciju.

(R: $E_a = 138,1 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Z102. Uz dijamant i grafit, fuleren je treća alotropska modifikacija ugljika koja je otkrivena 1985. godine. Molekula fulerena sastoji se od 60 atoma ugljika povezanih u 12 peterokuta i 20 šesterokuta i slična je nogometnoj lopti. Ozonizacijom fulerena nastaje $C_{60}O_3$. Ovaj derivat fulerena je nestabilan pa se brzo raspada u organskim otapalima prema kinetici prvog reda na $C_{60}O$ i molekularni kisik



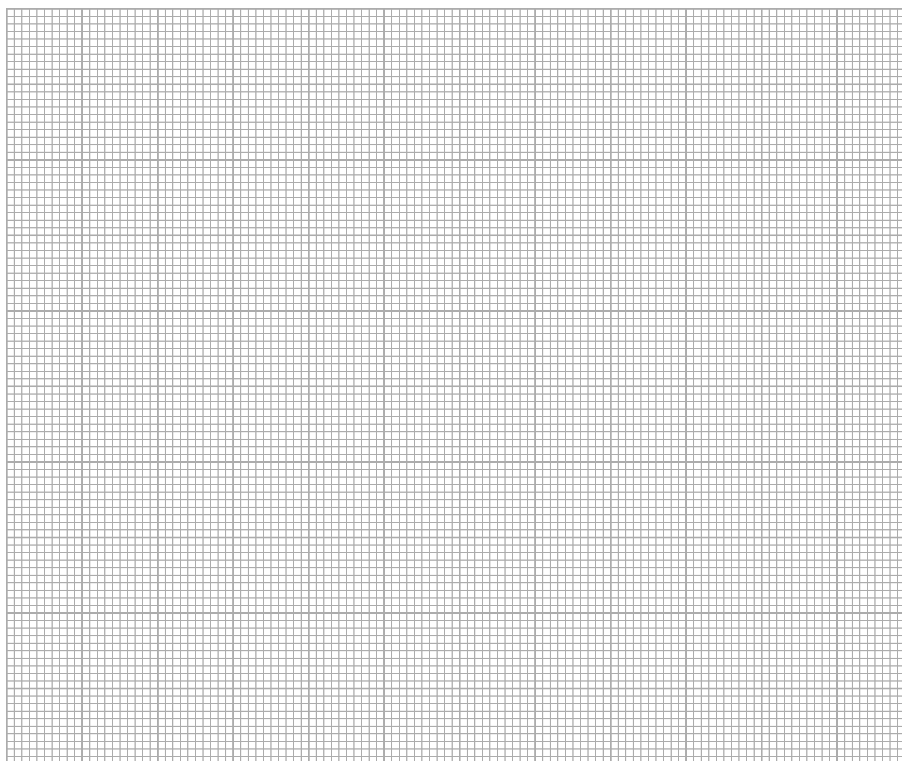
a) Spektrofotometrijski su određena vremena poluraspada $C_{60}O_3$ u toluenu pri nekoliko temperatura (tablica 28.).

Tablica 28. Ovisnost vremena poluraspada $C_{60}O_3$ u toluenu o temperaturi.

$\theta / ^\circ\text{C}$	$t_{1/2} / \text{min}$	$10^3 k / \text{min}^{-1}$	$10^3 T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$\ln(k / \text{min}^{-1})$
0,40	239			
9,90	70,7			
14,2	40,5			
23,0	14,9			

Upotpunite tablicu 28. s iznosima recipročnih vrijednosti termodinamičke temperature i pripadajućim koeficijentima brzine te njihovim logaritamskim vrijednostima.

b) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\ln(k/\text{min}^{-1})$ o T^{-1} .

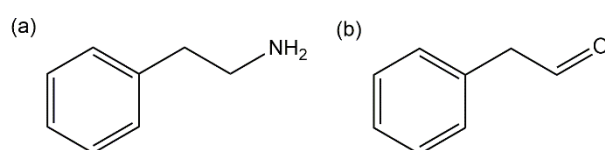


Slika 82. Utjecaj temperature na brzinu raspada C_{60}O_3 u toluenu prema podacima iz tablice 28.

c) Odredite energiju aktivacije i predeksponencijalni faktor za promatranu reakciju raspada C_{60}O_3 u toluenu.

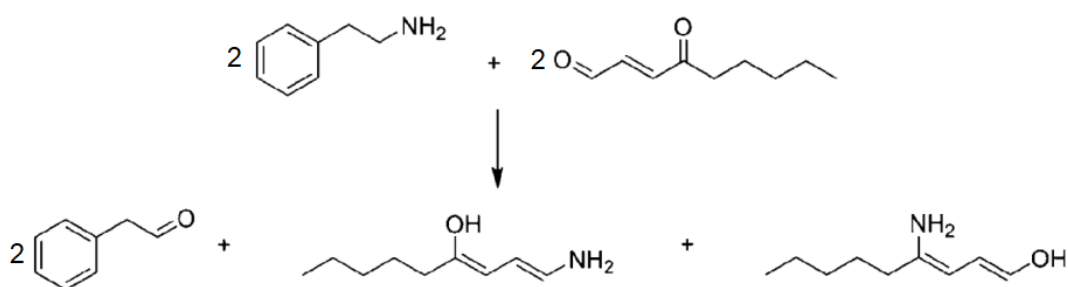
(R: $E_a = 138,1 \text{ kJ mol}^{-1}$; $A = 1,73 \cdot 10^{13} \text{ min}^{-1}$)

Z103. Feniletilamin (slika 83a) je neuromodulator koji nas čini uzbuđenima i sretnim. Pri zaljubljenosti u mozgu se stvaraju povećane količine ovog spoja pa se feniletilamin naziva i „molekulom zaljubljenosti“. Feniletilamin se prirodno sintetizira u ljudskom organizmu iz aminokiseline fenilalanina, a može se pronaći i u određenoj hrani poput čokolade pa neki tvrde da je čokolada afrodizijak. U čokoladi se nalazi i fenilacetaldehid (slika 83b). Fenilacetaldehid je derivat feniletilamina koji čokoladi uz ostale arome daje karakterističan miris.



Slika 83. Kemijska struktura (a) feniletilamina i (b) fenilacetaldehida.

Fenilacetaldehid se može pripraviti iz feniletilamina u reakciji s 4-okso-2-nonenalom



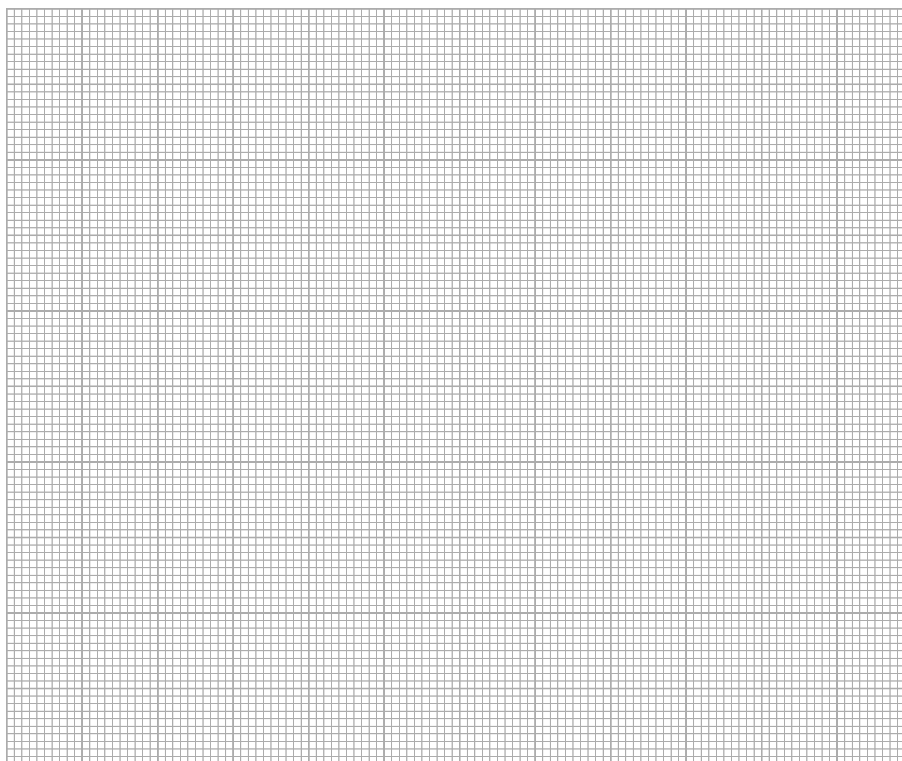
Za ovu reakciju određena je temperaturna ovisnost koeficijenta brzine (tablica 29.).

Tablica 29. Ovisnost koeficijenta brzine reakcije feniletilamina i 4-okso-2-nonenala pri pH = 3,0 o temperaturi.

$\theta / ^\circ\text{C}$	$10^3 k / \text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$	$10^3 T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$\ln(k/\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1})$
180	82,1		
160	41,2		
140	20,2		
120	9,1		

a) Upotpunite tablicu 29. s iznosima recipročnih vrijednosti termodinamičke temperature i pripadajućim logaritamskim vrijednostima koeficijenta brzine.

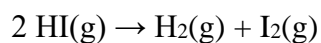
b) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\ln(k/\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1})$ o $10^3 T^{-1} / \text{K}^{-1}$.



Slika 84. Utjecaj temperature na brzinu sinteze fenilacetaldehida iz feniletilamina prema podacima iz tablice 29.

c) Odredite energiju aktivacije i predeksponencijalni faktor za promatranu reakciju.
(R: $E_a = 54,3 \text{ kJ mol}^{-1}$; $A = 1,48 \cdot 10^5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)

Z104. Brzina raspada jodovodika koja se odvija jednim elementarnim procesom

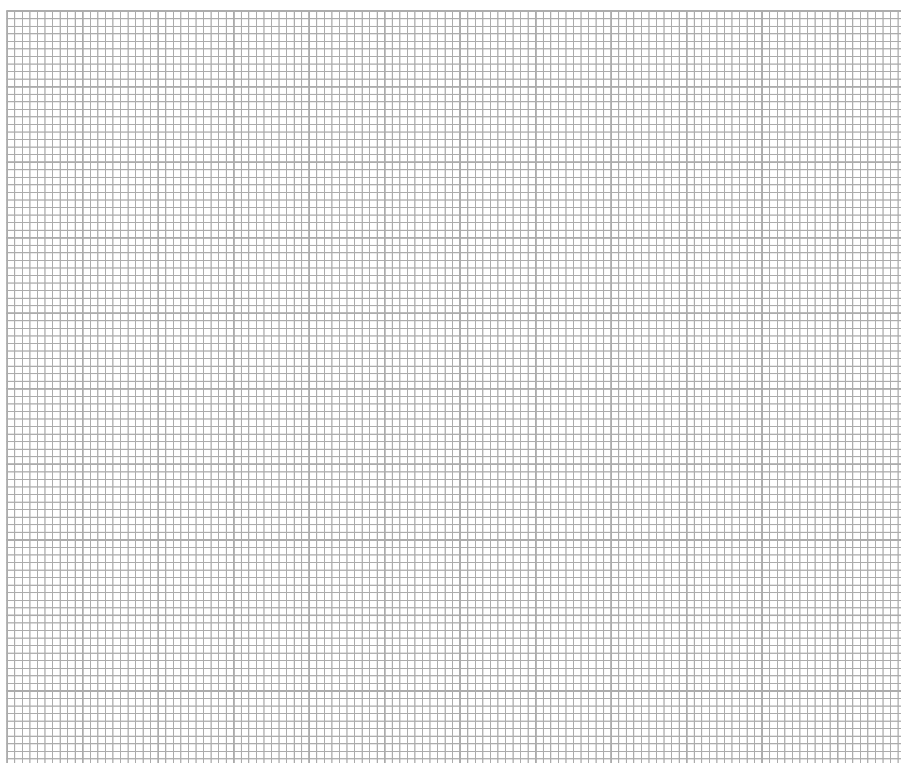


praćena je u temperaturnom području od 647 do 781 K (tablica 30.).

Tablica 30. Ovisnost koeficijenta brzine reakcije raspada HI o temperaturi.

T / K	$k / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	T^{-1} / mK^{-1}	$\ln(k / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
647	$8,59 \times 10^{-5}$		
683	$5,11 \times 10^{-4}$		
716	$2,50 \times 10^{-3}$		
781	$3,95 \times 10^{-2}$		

a) Upotpunite tablicu 30. i nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\ln(k/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$ o T^{-1} .

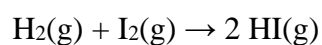


Slika 85. Kinetika raspada HI prema podacima iz tablice 30.

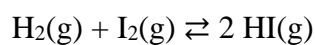
b) Odredite predeksponencijalni faktor i energiju aktivacije za reakciju raspada HI.

(R: $A = 2,9761 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $E_a = 192,8 \text{ kJ mol}^{-1}$)

- c) Preeksponencijalni faktor i energija aktivacije za sintezu jodovodika iz elemenata, koja se odvija u jednom elementarnom procesu



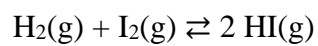
iznose $8,6493 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $176,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Izračunajte standardnu konstantu ravnoteže za reverzibilnu reakciju



pri 700 K uz pretpostavku idealnog ponašanja plinova.

(R: $K^\ominus = 44,6$)

d) Objasnite kako povišenje temperature utječe na ravnotežu reakcije



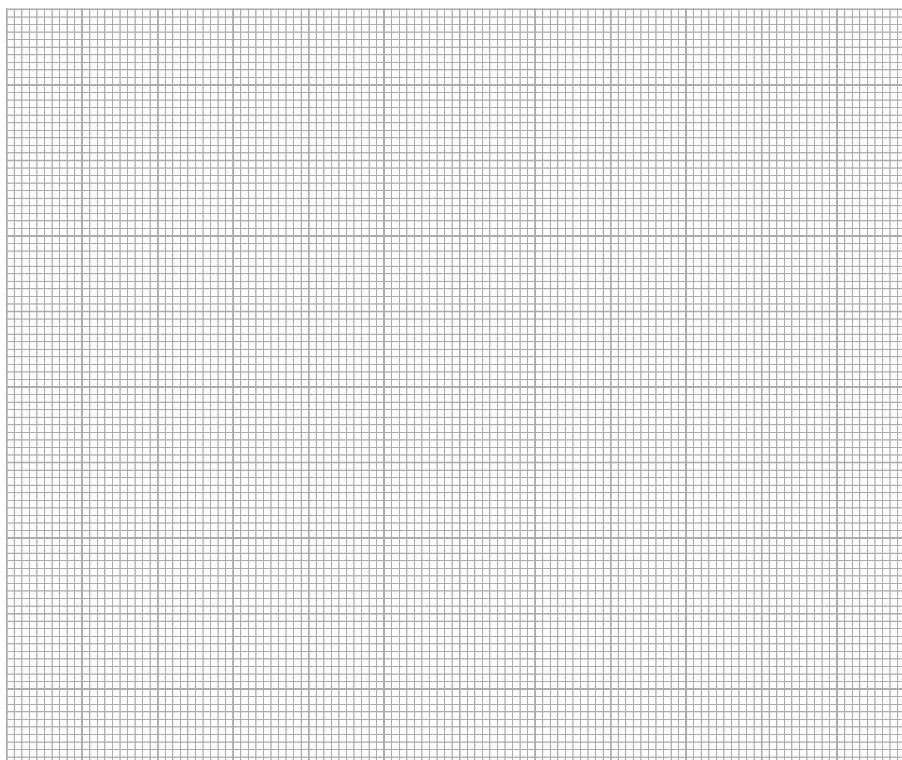
3.3. Kinetika enzimski kataliziranih reakcija

Z105. Praćena je kinetika reakcije hidrolize adenzin-trifosfata (ATP) katalizirane miozinom pri 25 °C i pH = 7,0 (tablica 31.).

Tablica 31. Početna brzina hidrolize ATP-a katalizirana miozinom pri 25 °C i pH = 7,0 u ovisnosti o početnoj koncentraciji supstrata.

$c_0 / \mu\text{mol dm}^{-3}$	$v_0 / \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$c_0^{-1} / \text{dm}^3 \mu\text{mol}^{-1}$	$v_0^{-1} / \text{s dm}^3 \mu\text{mol}^{-1}$	$(v_0 / c_0) / \text{s}^{-1}$
7,5	0,067			
12,5	0,095			
43,5	0,150			
62,5	0,180			
320,0	0,190			

a) U potpunosti tablicu 31. i nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $1/v_0$ o $1/c_0$.

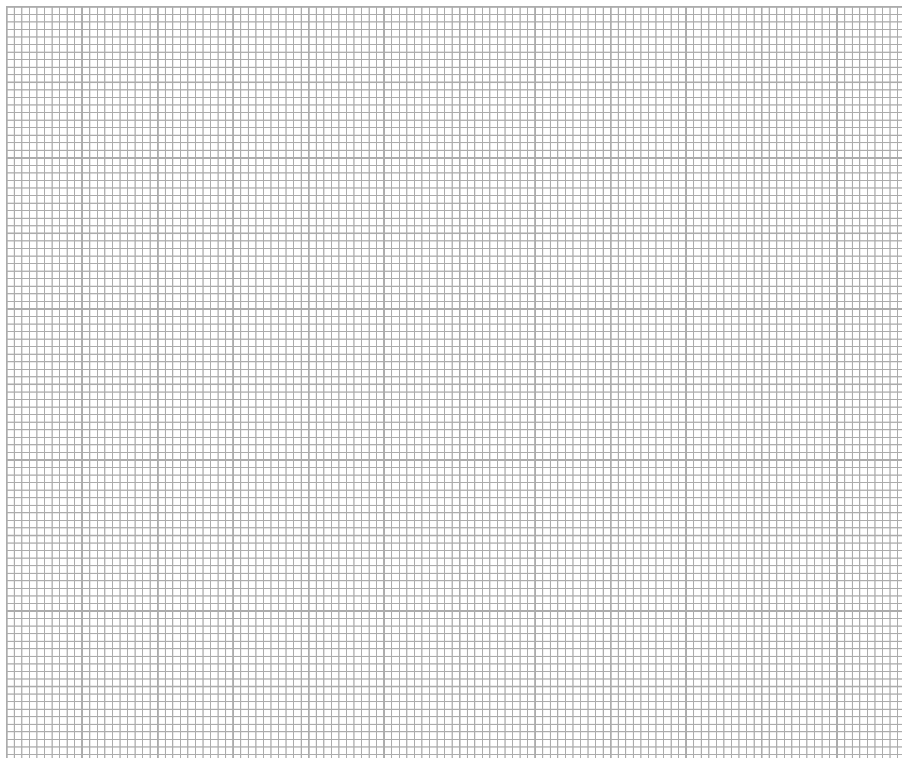


Slika 86. Lineweaver-Burkov prikaz prema podacima iz tablice 31.

b) Odredite maksimalnu brzinu reakcije i Michaelisovu konstantu za promatranu enzimsku reakciju koristeći se Lineweaver-Burkovom linearizacijom Michaelis-Menteničine jednadžbe.

(R: $v_{\max} = 0,211 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$; $K_M = 15,9 \mu\text{mol dm}^{-3}$)

c) U potpunosti tablicu 31. i nacrtajte grafički prikaz ovisnosti v_0 o (v_0 / c_0) .

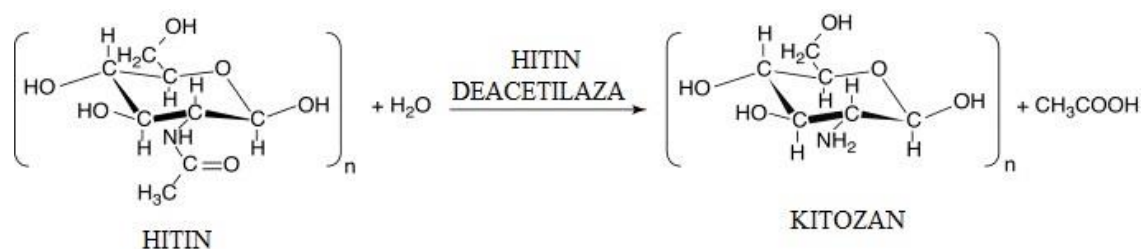


Slika 87. Eadie-Hofsteov prikaz prema podacima iz tablice 31.

d) Odredite maksimalnu brzinu reakcije i Michaelisovu konstantu za promatranu enzimsku reakciju koristeći se Eadie-Hofsteovom linearizacijom Michaelis-Menteničine jednadžbe.

(R: $v_{\max} = 0,208 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$; $K_M = 15,2 \mu\text{mol dm}^{-3}$)

Z106. Enzim hitin deacetilaza je jedini poznati enzim koji katalizira hidrolizu prirodnog polisaharida hitina do drugog biopolimera kitozana i octene kiseline



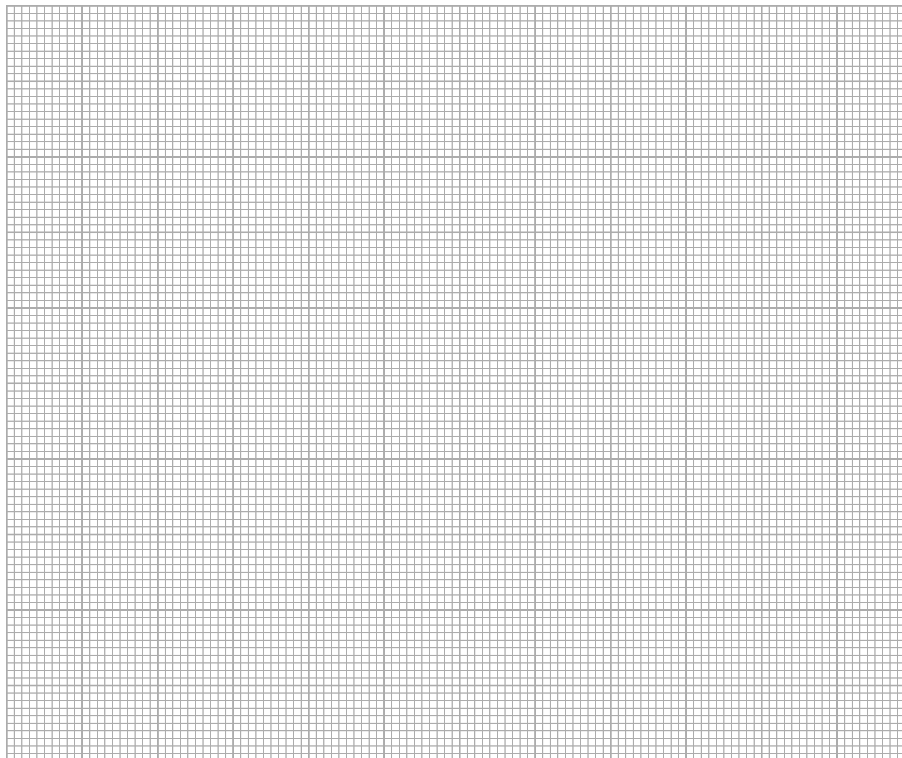
Kinetika navedene reakcije praćena je pri početnoj koncentraciji enzima $0,823 \text{ mg dm}^{-3}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 4,0$ (tablica 32.).

Tablica 32. Početna brzina hidrolize hitina katalizirana hitin deacetilazom ($\gamma = 0,823 \text{ mg dm}^{-3}$) pri $50 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 4,0$ u ovisnosti o početnoj koncentraciji acetiliranih monomernih jedinica hitina.

$c_0 / \text{mmol dm}^{-3}$	$v_0 / \text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$	$c_0^{-1} / \text{dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$	$v_0^{-1} / \text{min dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$
10,00	7,71		
6,75	6,99		
5,00	6,82		
1,35	2,98		

a) U potpunosti tablicu 32. s recipročnim vrijednostima koncentracija supstrata i recipročnim vrijednostima početnih brzina.

b) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $1/v_0$ o $1/c_0$.

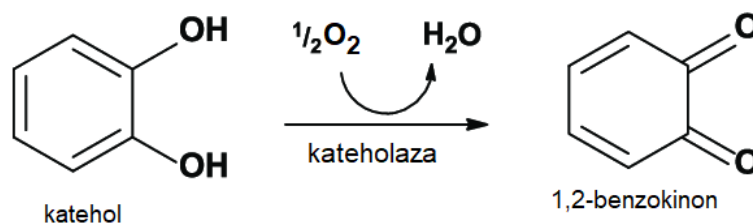


Slika 88. Lineweaver-Burkov prikaz prema podacima iz tablice 32.

c) Odredite maksimalnu brzinu reakcije i Michaelisovu konstantu za promatranu enzimsku reakciju koristeći se Lineweaver-Burkovom linearizacijom Michaelis-Menteničine jednadžbe.

(R: $v_{\max} = 7,7 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$; $K_M = 2,1 \text{ mmol dm}^{-3}$)

Z107. Enzim kateholaza nalazi se u brojnom voću i povrću poput jabuka i banana. Ovaj enzim katalizira oksidaciju katehola kisikom iz zraka do 1,2-benzokinona



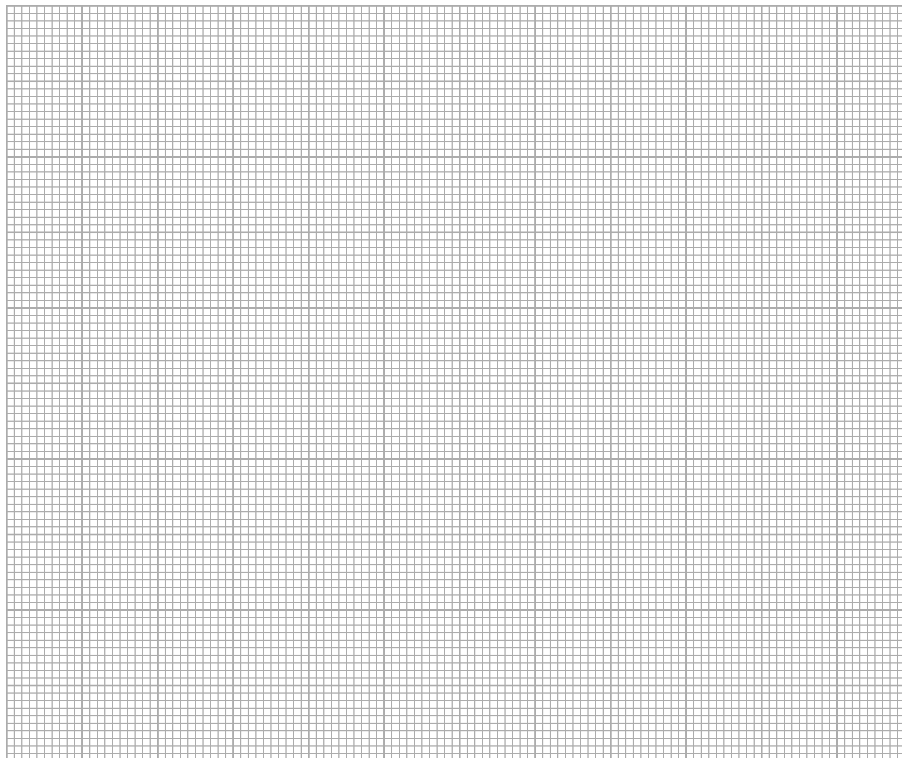
Nastali produkt 1,2-benzokinon polimerizira što za posljedicu ima posmeđivanje voća i povrća. Kinetika oksidacije katehola uz kateholazu izoliranu iz jabuka praćena je spektrofotometrijski (tablica 33.).

Tablica 33. Početna brzina oksidacije katehola katalizirana kateholazom pri 25 °C i pH = 7,0 u ovisnosti o početnoj koncentraciji katehola.

$c_0 / \text{mol dm}^{-3}$	$v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$c_0^{-1} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$v_0^{-1} / \text{s dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
0,1000	0,1311		
0,0100	0,0512		
0,0075	0,0402		
0,0050	0,0310		

a) U potpunosti tablicu 33. s recipročnim vrijednostima koncentracija supstrata i recipročnim vrijednostima početnih brzina.

b) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $1/v_0$ o $1/c_0$.

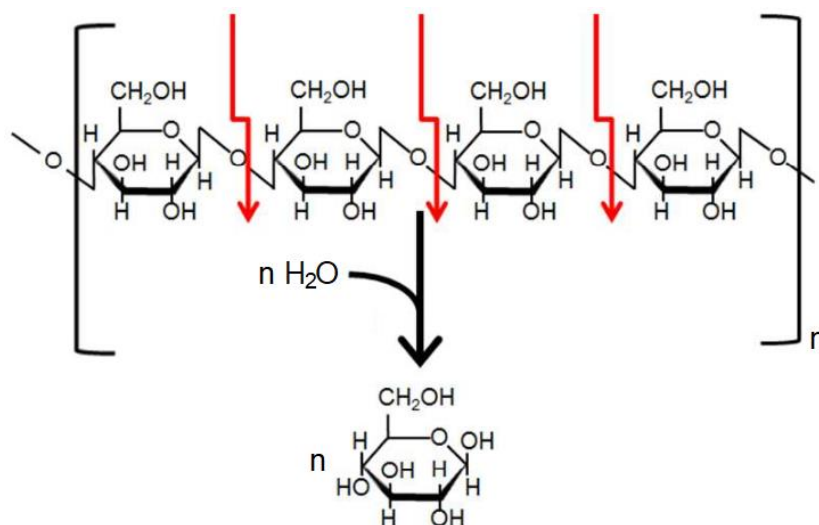


Slika 89. Lineweaver-Burkov prikaz prema podacima iz tablice 33.

c) Odredite maksimalnu brzinu reakcije i Michaelisovu konstantu za promatranu enzimsku reakciju koristeći se Lineweaver-Burkovom linearizacijom Michaelis-Menteničine jednadžbe.

(R: $v_{\max} = 0,173 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$; $K_M = 22,9 \text{ mmol dm}^{-3}$)

Z108. Endo-(1,4)- β -D-glukanaza je enzim koji razgrađuje polisaharid celulozu do glukoze tako da cijepa (1,4)- β glikozidnu vezu u lančanoj molekuli celuloze (slika 90.).



Slika 90. Predložena reakcijska shema za enzimsku hidrolizu celuloze. Crvenim strelicama su označene glikozidne veze koje cijepa endo-(1,4)- β -D-glukanaza.

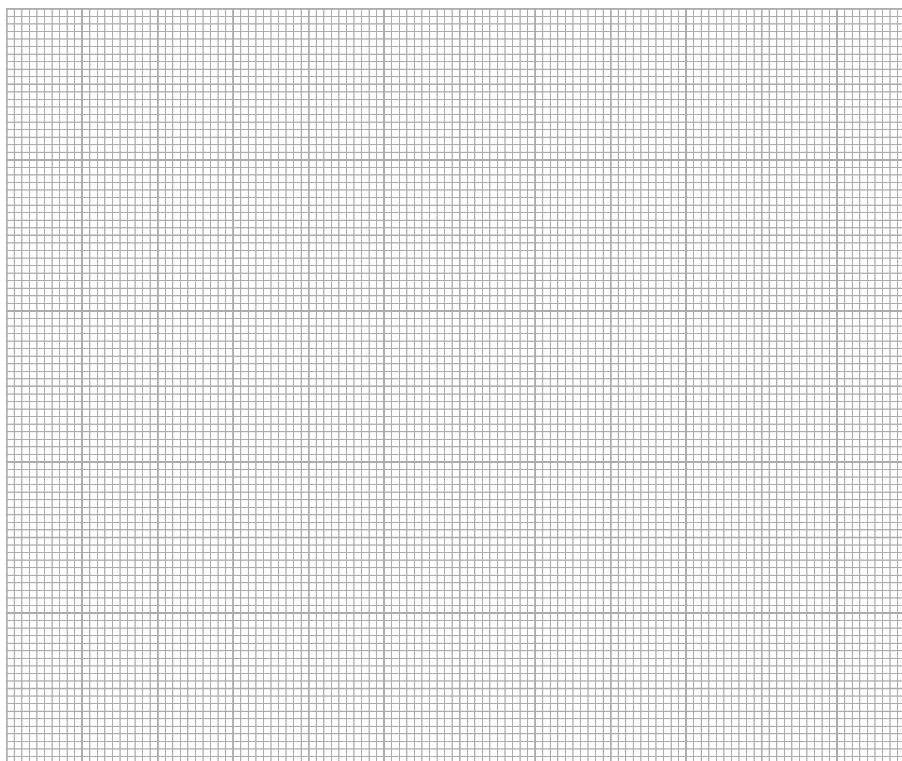
Kinetika ove reakcije praćena je spektrofotometrijski tako da su određene početne brzine ove reakcije u ovisnosti o početnoj koncentraciji celuloze (tablica 34.).

Tablica 34. Početna brzina hidrolize celuloze katalizirana endo-(1,4)- β -D-glukanazom ($c_0 = 1,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 5,0$ u ovisnosti o početnoj masenoj koncentraciji supstrata.

$\gamma_0 / \text{g dm}^{-3}$	$v_0 / \text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$	$(\gamma_0 / v_0) / \text{g min mmol}^{-1}$
5	24,66	
15	32,16	
25	35,65	
35	35,89	
50	37,22	

a) U potpunosti tablicu 34. s omjerom masenih koncentracija supstrata i početnih brzina (γ_0 / v_0).

b) Prema podacima iz tablice 34. nacrtajte grafički prikaz ovisnosti (γ_0 / v_0) o γ_0 .

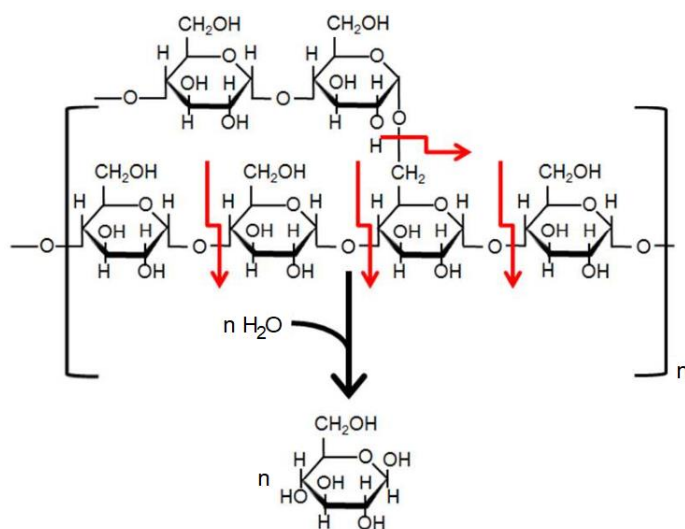


Slika 91. Hanesov prikaz prema podacima iz tablice 34.

c) Odredite maksimalnu brzinu reakcije (u $\text{mmol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$) i Michaelisovu konstantu (u g dm^{-3}) za promatranu enzimsku reakciju koristeći se Hanesovom linearizacijom Michaelis-Menteničine jednačbe.

(R: $v_{\text{max}} = 39,5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$; $K_M = 2,67 \text{ g dm}^{-3}$)

- d) Osim celuloze endo-(1,4)- β -D-glukanaza može razgraditi i amilopektin (slika 92.). Amilopektin je razgranati polisaharid izgrađen od molekula D-glukoze povezanih (1,4)- α glikozidnom vezom u strukturi ravnog lanca i (1,6)- α glikozidnom vezom na mjestima grananja.



Slika 92. Predložena reakcijska shema za enzimsku hidrolizu amilopektina. Crvenim strelicama su označene glikozidne veze koje cijepa endo-(1,4)- β -D-glukanaza.

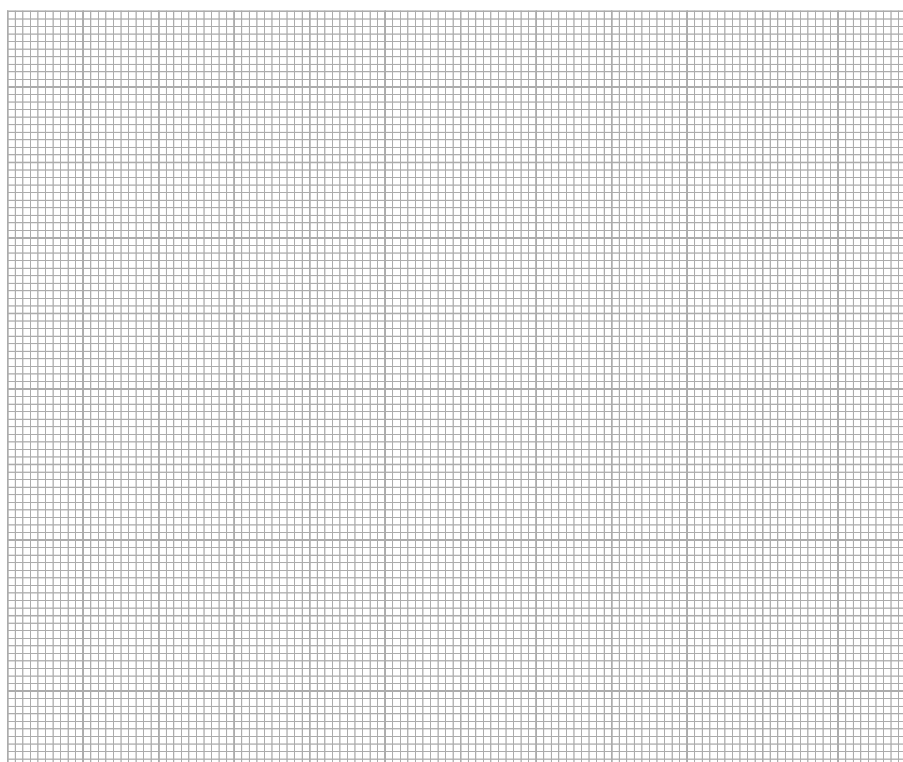
Očekujete li da će katalitička efikasnost endo-(1,4)- β -D-glukanaze biti veća ili manja kada je supstrat amilopektin?

Z109. Enzim ugljikova anhidraza katalizira hidrolizu ugljikova(IV) oksida u crvenim krvnim stanicama do nestabilne ugljične kiseline. Kinetika navedene reakcije praćena je pri početnoj koncentraciji enzima $2,3 \text{ nmol dm}^{-3}$, $0,35 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 7,1$ (tablica 35.).

Tablica 35. Početna brzina hidrolize CO_2 katalizirana ugljikovom anhidrazom ($c = 2,3 \text{ nmol dm}^{-3}$) pri $0,35 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 7,1$ u ovisnosti o početnoj koncentraciji supstrata.

$c_0 / \text{mmol dm}^{-3}$	$v_0 / \text{mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$c_0^{-1} / \text{dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$	$v_0^{-1} / \text{s dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$
1,25	0,0278		
2,50	0,0500		
5,00	0,0833		
20,00	0,1670		

a) U potpunosti tablicu 35. i nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $1/v_0$ o $1/c_0$.



Slika 93. Lineweaver-Burkov prikaz prema podacima iz tablice 35.

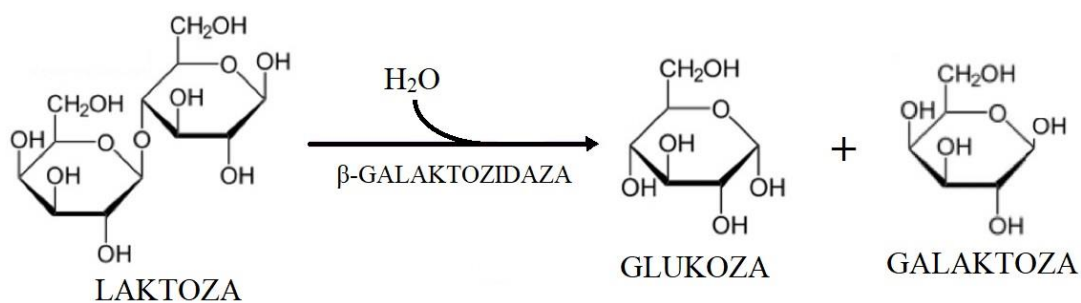
b) Odredite maksimalnu brzinu reakcije i Michaelisovu konstantu za promatranu enzimsku reakciju koristeći se Lineweaver-Burkovom linearizacijom Michaelis-Menteničine jednadžbe.

(R: $v_{\max} = 0,250 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$; $K_M = 9,98 \text{ mmol dm}^{-3}$)

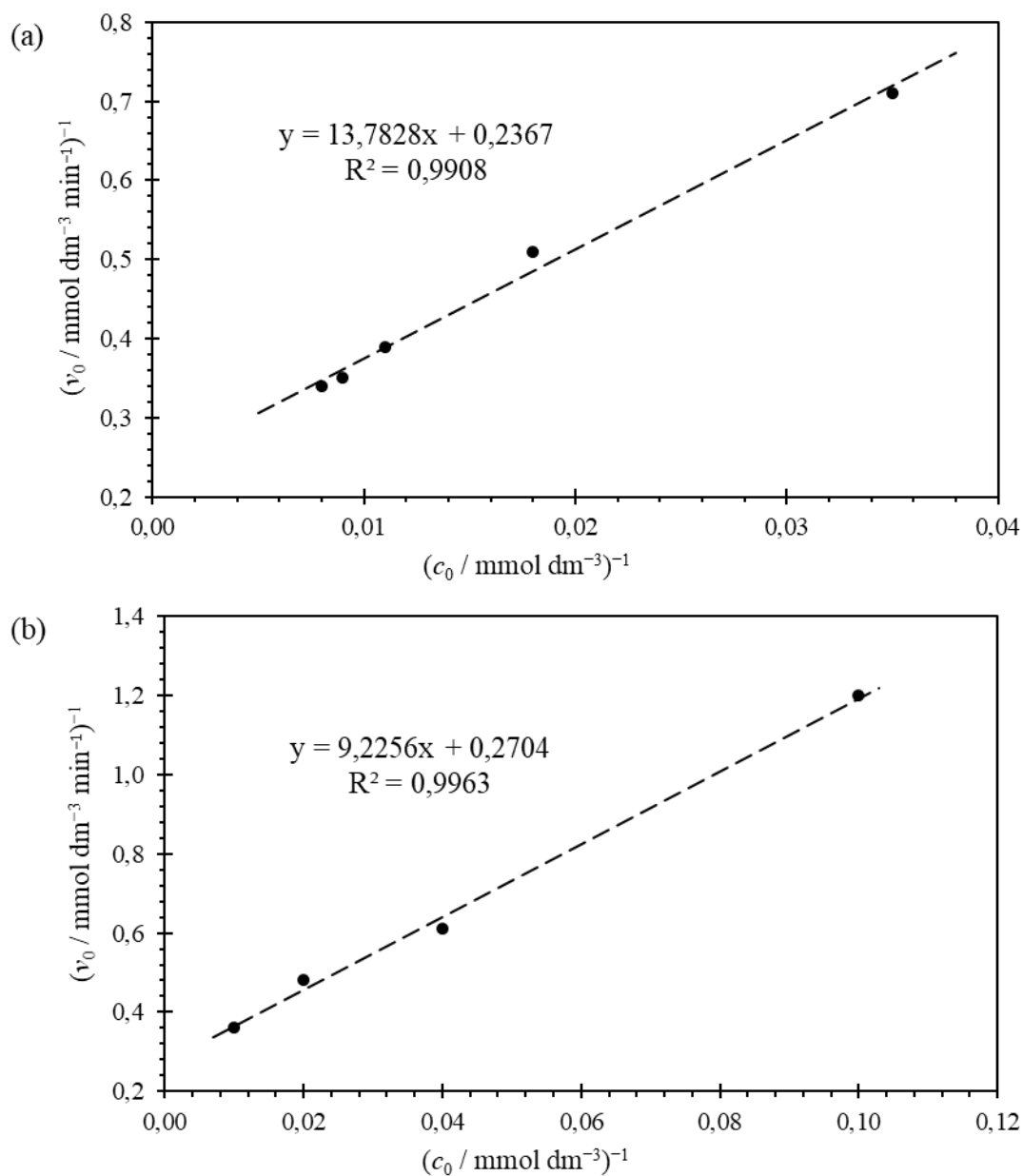
c) Izračunajte katalitičku konstantu (obrti broj) i katalitičku efikasnost ugljikove anhidraze pri navedenim eksperimentalnim uvjetima.

(R: $k_{\text{cat}} = 1,09 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$; $\varepsilon = 1,09 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Z110. Intolerancija na laktozu je poremećaj probave karakteriziran pojavom probavnih tegoba nakon konzumiranja hrane koja sadrži laktozu poput mlijeka i mliječnih proizvoda. Glavni uzrok intolerancije na laktozu smanjena je aktivnost enzima β -galaktozidaze koji katalizira hidrolizu disaharida laktoze na monosaharide glukozu i galaktozu



Eksperimenti su pokazali da se kinetika ove enzimski katalizirana reakcija može zadovoljavajuće opisati Michaelis-Menteničinom jednadžbom kada se kao katalizator koristi β -galaktozidaza izolirana iz kvasca *Kluyveromyces lactis* i β -galaktozidaza izolirana iz plijesni *Aspergillus oryzae* (slika 94.).



Slika 94. Lineweaver-Burkov prikaz kinetike hidrolize laktoze pri 32 °C i pH = 6,8 β -galaktozidazom izoliranom iz kvasca *Kluyveromyces lactis* (a) i β -galaktozidazom izoliranom iz plijesni *Aspergillus oryzae* (b). Početna koncentracija enzima u oba eksperimenta bila je $1,4 \mu\text{mol dm}^{-3}$.

a) Na temelju eksperimentalno određenih jednadžbi pravaca sa slike 94. odredite maksimalnu brzinu reakcije i Michaelisovu konstantu za hidrolizu laktoze kataliziranu β -galaktozidazom izoliranom iz kvasca i iz plijesni.

(R: za kvasac: $v_{\max} = 4,2 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$; $K_M = 58,2 \text{ mmol dm}^{-3}$;

za plijesan: $v_{\max} = 3,7 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$; $K_M = 34,1 \text{ mmol dm}^{-3}$)

b) Pri istraženim eksperimentalnim uvjetima izračunajte katalitičku konstantu (obrotni broj) i katalitičku efikasnost β -galaktozidaze izolirane iz kvasca i iz plijesni.

(R: za kvasac: $k_{\text{cat}} = 3017,4 \text{ min}^{-1}$; $\varepsilon = 51,8 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$;

za plijesan: $k_{\text{cat}} = 2641,5 \text{ min}^{-1}$; $\varepsilon = 77,4 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

c) Jedan od načina kojima ljudi intolerantni na laktozu mogu probaviti ovaj šećer je uzimanje pripravaka (kapi ili tableta) koje sadrže β -galaktozidazu. Hoće li kod ovih pripravaka u svome djelovanju biti efikasnija β -galaktozidaza izolirana iz kvasca *Kluyveromyces lactis* ili β -galaktozidaza izolirana iz plijesni *Aspergillus oryzae*?