

Brzina kemijskih reakcija

Đurković, Matej

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:886713>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J. J. Strossmayera
Odjel za kemiju
Preddiplomski studij kemije

Matej Đurković

Brzina kemijskih reakcija

Završni rad

Mentorica: doc.dr.sc.Martina Medvidović- Kosanović

Osijek, 2017.

SAŽETAK

Jedna od glavnih karakteristika kemijske reakcije je njezina brzina. Kako bi došlo do kemijske reakcije najprije molekule moraju doći u dodir jedna sa drugom, odnosno mora doći do uspješnog sudarareaktanata. Broj uspješnih sudara u jedinici vremena određuje brzinu kemijske reakcije. U ovom radu opisani su glavni pojmovi vezani uz brzinu kemijske reakcije, a također su dane i teorije brzine reakcije. Svaka reakcija slijedi kinetiku određenog reda, pa ih tako svrstavamo u reakcije: nultog, prvog, drugog i trećeg reda. Osim navedenog, u radu se spominju i čimbenici koji utječu na brzinu kemijske reakcije, kao i važnost brzine reakcije u svakodnevnom životu.

ključne riječi: brzina kemijske reakcije, teorije brzine reakcije, red reakcije, čimbenici koji utječu na brzinu reakcije

ABSTRACT

One of the main characteristics of the chemical reaction is the rate of reaction. In order for chemical reaction to start, first molecules must get in touch with one another, and must come to a successful collision of reactants. The number of these successful collisions in time determine the rate of a chemical reaction. In this thesis, the main concepts related to the speed of chemical reactions are described together with reaction rate theories. Each reaction follows kinetics of particular order, so we can classify reactions as the zeroth-order, first-order, second-order and the third-order reactions. This thesis also elaborates factors that influence rate of chemical reactions as well the importance of the reaction rate in everyday life.

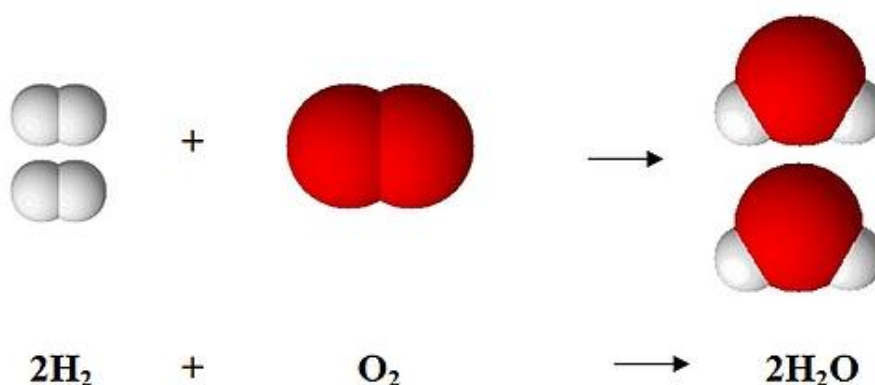
key words: rate of chemical reaction, chemical reaction theories, reaction orders, factors that influence rate of chemical reaction

SADRŽAJ:

1	UVOD	1
2	BRZINA KEMIJSKE REAKCIJE.....	2
3	TEORIJE BRZINE KEMIJSKE REAKCIJE	4
3.1	Teorija sudara	4
3.2	Teorija prijelaznog stanja	6
4	RED REAKCIJE.....	9
4.1	Reakcije nultog (0.) reda.....	9
4.2	Reakcije prvog (1.) reda.....	10
4.3	Reakcije drugog (2.) reda.....	12
4.4	Reakcije trećeg (3.) reda.....	15
5	UTJECAJ RAZLIČITIH ČIMBENIKA NA BRZINU KEMIJSKE REAKCIJE	17
5.1	Utjecaj prirode reaktanata	17
5.2	Utjecaj koncentracije reaktanata	17
5.3	Utjecaj temperature	18
5.4	Utjecaj površine.....	20
5.5	Utjecaj katalizatora.....	20
6	PRIMJENA I PRIMJERI	22
7	ZAKLJUČAK.....	25
8	LITERATURA.....	26

1 UVOD

Prilikom izvođenja eksperimentalnih mjerenja u kemiji, jedna od važnih karakteristika praćene kemijske reakcije je i njezina brzina. Brzine kemijskih reakcija su vrlo različite, tako imamo reakcije koje se odvijaju gotovo u tisućinkama sekunde kao što je npr. reakcija spajanja H_2 i O_2 (Slika 1.) podutjecajem električne iskre, zatim reakcije kojima trajanje možemo lako mjeriti jer se odvijaju u većim vremenskim intervalima, kao npr. oksidacija željeza, i konačno imamo reakcije koje su jako spore i mogu trajati godinama. Kao primjer vrlo spore kemijske reakcije možemo uzeti primjer koji je već spomenut, a to je spajanje H_2 i O_2 . Smjesa H_2 i O_2 može stajati godinama na sobnoj temperaturi, a da se ne primjeti da je došlo do nastanka produkta, međutim ta ista reakcija je pri visokoj temperaturi vrlo brza. Iz reakcije spajanja vodika i kisika može se uočiti da promjenom temperature dolazi do promjene brzine te reakcije.⁽¹⁾ Osim temperature postoji još niz drugih čimbenika koji mogu utjecati na brzinu kemijske reakcije. Za laboratorijska ispitivanja najpogodnije su reakcije koje se odvijaju srednjim brzinama, odnosno koje nisu ni prebrze ni prespore.



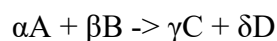
Slika 1. Reakcija vodika i kisika.⁽²⁾

2 BRZINA KEMIJSKE REAKCIJE

Kemijska kinetika je grana fizikalne kemije koja proučava brzinu i mehanizam kemijskih reakcija, te ovisnost brzine kemijske reakcije o različitim čimbenicima kao što su: koncentracija reaktanata, temperatura, tlak, katalizatori, inhibitori i drugi. Mehanizam reakcije definira se kao slijed elementarnih koraka koji su uključeni u reakciju. Naime, stehiometrijska jednažba predstavlja samo sumu svih elementarnih koraka, a ne i način na koji se reakcija odvija. Brzina kemijske reakcije prilikom laboratorijskih ispitivanja najčešće se prati preko promjene koncentracije ili tlaka u određenom vremenu nekih od reaktanata ili produkata. Na taj način se dobije brzina promjene koncentracije ili tlaka reaktanata ili produkata u vremenu.

Za brzinu smanjivanja koncentracije reaktanata koristimo izraza $R: -\frac{d[R]}{dt}$ (negativan predznak jer se koncentracija smanjuje), a brzina prirasta koncentracije produkata $P: \frac{d[P]}{dt}$.

Tako bismo za reakciju:



dobili više različitih vrijednosti brzine za istu reakciju:

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt} \quad (2.1.)$$

Kako bi vrijednost brzine reakcije za jednu reakciju uvijek bila ista, bez obzira za koju se komponentu prati promjena koncentracije ili tlaka, brzina reakcije se definira kao:

$$v = \frac{d\xi}{dt} \quad (2.2.)$$

gdje je ξ doseg reakcije čija je SI jedinica mol, a t vrijeme.

Doseg reakcija definiran je relacijom:

$$\xi = \frac{N_i}{N_A} \quad (2.3.)$$

gdje je N_i broj pretvorbi u kemijskoj reakciji, a N_A Avogadrova konstanta.

Promjena dosega ($d\xi$) definirana je:

$$d\xi = \frac{dn_J}{\nu_J} \quad (2.4.)$$

gdje je ν_J stehiometrijski koeficijent komponente J (negativan za reaktante, a pozitivan za produkte).

Uvrštavanjem (2.4.) u (2.2.) proizlazi jedinstvena brzina reakcije bez obzira na komponentu J:

$$\nu = \frac{1}{\nu_J} \frac{dn_J}{dt} \quad (2.5.)$$

Prema kinetičkim ispitivanjima reakcije se razlikuju po molekularnosti i redu reakcije.

Molekularnost reakcije se definira kao stvaran broj čestica (molekula, atoma, iona) koje sudjeluju u kemijskoj reakciji, a može se vidjeti u mehanizmu reakcije. Tako reakcije, odnosno elementarni koraci, mogu biti jednomolekularni, dvomolekularni i tromolekularni.

Konstanta (koeficijent) brzine reakcije je konstanta k u zakonu (jednadžbi) brzine reakcije, a ovisi o temperaturi.

Zakon (jednadžba) brzine reakcije je eksperimentalno određena brzina kao funkcija koncentracije ili parcijalnog tlaka:

$$\nu = f([A], [B], \dots) \quad (2.6.)$$

$$\nu = f(p_A, p_B, \dots) \quad (2.7.)$$

Red reakcije s obzirom na pojedinu kemijsku vrstu jednak je potencijina koju je koncentracija određene kemijske vrste podignuta u zakonu brzine reakcije oblika:

$$\nu = [A]^a [B]^b \dots \quad (2.8.)$$

Tako u teorijskom razmatranju imamo: reakciju prvog reda – reakcija sa zakonom brzine reakcije oblika: $\nu = k[A]$, reakciju drugog reda – reakcija sa zakonom brzine reakcije oblika: $\nu = k[A]^2$, itd.

Ukupni red reakcije je suma svih eksponenata $a + b + \dots$ na koje su podignute koncentracije (ili parcijalni tlakovi) određene kemijske vrste u zakonu brzine reakcije oblika:

$$\nu = k [A]^a [B]^b \dots \quad (2.9.)$$

Red reakcije ovisi o funkcionalnoj ovisnosti brzine reakcije o koncentraciji odnosno parcijalnim tlakovima tvari koje sudjeluju u reakciji. Tako se, nakon kinetičkih mjerenja, mogu dobiti vrijednosti za red reakcije od 0 (brzina ne ovisi o koncentraciji) do viših redova koji često nisu cijeli brojevi.⁽³⁾

3 TEORIJE BRZINE KEMIJSKE REAKCIJE

3.1 Teorija sudara

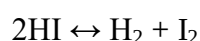
Molekule, atomi ili ioni koji međusobno reagiraju i produkti koji tim reagiranjem nastaju obično se prikazuje pomoću jednadžbe kemijske reakcije. Te molekule, atomi ili ioni mogu međusobno reagirati samo ako dođu u dodir, tj. ako se sudare. Tek tada mogu doći do izražaja interatomske, intermolekulske i interionske sile koje povezuju čestice u nove grupacije, produkte kemijske reakcije. Brzina reakcije dakle mora svakako ovisiti o broju sudara reagirajućih čestica u jedinici vremena. Kako je broj sudara molekula u sekundi vrlo velik, očekivali bismo da će brzina svake kemijske reakcije biti velika. Međutim, općenito je poznato da se kemijske reakcije zbivaju različitim brzinama. Iz toga se može zaključiti da brzina kemijske reakcije ne ovisi samo o broju sudara čestica u sekundi nego i o uspješnosti sudara čestica. Moderna teorija je uglavnom zadržala Arrheniusovo stajalište o tome da molekule moraju primiti određenu količinu energije kako bi mogle reagirati, a ta količina energija nazvana je energija aktivacije (E_a). Da bi došlo do reakcije između dviju čestica osim sudara potrebno je da čestice koje sudjeluju u reakciji posjeduju energiju jednaku ili veću od energije aktivacije kako bi mogle reagirati sudarom. Teorija sudara proizlazi od Arrheniusove jednadžbe napisane u obliku:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.1.1.)$$

gdje je A maksimalna konstanta brzine reakcije koja bi se dobila kada bi svaki sudar doveo do kemijske reakcije, E_a energija aktivacije (A može označavati i faktor frekvencije).

Kada se govori o reakcijama jednostavnih molekula, faktor $e^{-E_a/RT}$ prema kinetičkoj teoriji plinova izražava onaj dio molekula kojima je pri sudaru suma komponenata translacijske energije u smjeru spojnice centra molekula veća od energije aktivacije. Ako faktor frekvencije, A , odgovara broju bimolekularnih sudara u jedinici vremena, tada produkt $A e^{-E_a/RT}$ označava broj uspješnih sudara koji dovode do kemijske pretvorbe.

Slaganja između teorije i eksperimentalnih podataka pronađeno je kod bimolekularnih reakcija jednostavnih molekula u pliskoj fazi, a primjer takve reakcije je reakcija raspada jodovodika.



Ovaj primjer će nam poslužiti za prikaz ispravnosti teorije sudara. Navedena reakcija je bimolekularna i drugog reda. Prema mjerenjima Bodensteina, ako se uzme da je:

$$-\frac{dc_{\text{HI}}}{dt} = kc_{\text{HI}}^2 \quad (3.1.2.)$$

pri 556 K dobijemo vrijednosti za:

$$k = 3,52 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ell \quad E_a = 44,0 \text{ kcal mol}^{-1} = 184\,096 \text{ J mol}^{-1}$$

iz toga proizlazi da je:

$$e^{-E_a/RT} = 4,98 \cdot 10^{-18} \quad A = ke^{E_a/RT} = 7,06 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ell$$

Vrijednost A može se izračunati i iz kinetičke teorije plinova. Ako je Z broj dvostrukih sudara u jedinici vremena na jedinicu volumena, tada vrijedi relacija

$$\frac{2Z}{N_A} = Ac_{\text{HI}}^2 \quad (3.1.3.)$$

Faktor 2 javlja se zbog toga što se pri svakom sudaru raspadaju 2 molekule HI, a Avogadrov broj (N_A) služi za preračunavanje broja sudara na broj molova sudara. Preuređivanjem navedene jednadžbe dobijemo:

$$A = \sqrt{2} \pi \sigma^2 v N_A \quad (3.1.4.)$$

Iznos efektivnog promjera, σ , molekula HI iznosi $\sigma = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, a njihova je srednja brzina na 556 K $v = 3,04 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$ (v , a time i A , proporcionalni su $\sqrt{T}$ i ovise o temperaturi).

Međutim kako ovisnost o $\sqrt{T}$ pored eksponencijalne funkcije ne dolazi do izražaja, može se aproksimativno smatrati da je A konstanta, kako to zahtijeva Arrheniusova jednačba. Uz tu aproksimaciju se dobije da je

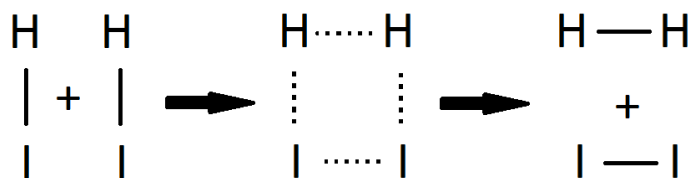
$$A = 9,93 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 9,93 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ell$$

što se prilično dobro slaže sa gornjim vrijednosti. Iz modificirane Arrheniusove jednačbe se dobije da brzina reakcije ponajprije ovisi o energiji aktivacije. Što je ta energija veća, to je reakcija polaganija, ali što je temperatura viša, i njezina brzina je veća.⁽⁴⁾

3.2 Teorija prijelaznog stanja

Iako je teorija sudara u biti točna, konstantu brzine reakcija u kojima sudjeluju složenije molekule nije bilo moguće izvesti pomoću te teorije. Kako bi Arrheniusova jednačba važila i u takvim slučajevima, zahtijevala je niz različitih korekcija pa se odlučilo cijeli problem riješiti sa drugog stajališta.

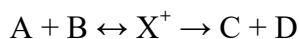
Prilikom uspješnog sudara između dviju molekula pretpostavlja se da nastaje intermedijer tzv. aktivirani kompleks (Slika 2.). To je aditivni kompleks u kojemu prilikom energetski uspješnog sudara dolazi do pregrupacije valentnih veza i raspodjele energije između molekula dok se one nalaze u kontaktu. Aktivirani kompleks koji predstavlja nepostojano prijelazno stanje, raspada se određenom brzinom na konačne produkte reakcije. U primjeru raspada jodovodika, u aktiviranom stanju koje predstavlja energetski maksimum reakcije dolazi do stabilnijeg rasporeda veza i kompleks se raspada na po jednu molekulu vodika i joda što se može shematski predočiti:



Aktivirani kompleks

Slika 2. Tijek kemijske reakcije preko aktiviranog kompleksa.⁽⁵⁾

Zbog jednostavnosti promatrat ćemo bimolekularnu reakciju tipa



Pretpostavlja se da je aktivirani kompleks, X^+ , u ravnoteži sa reaktantima, tako da njegova brzina raspada na produkte istovremeno određuje brzinu ukupne reakcije. Koncentracija aktiviranog kompleksa određena je ravnotežnim uvjetom

$$K^+ = [X^+] / [A] [B] \quad (3.2.1.)$$

gdje je K^+ konstanta ravnoteže.

Konstantu ravnoteže za ovu reakciju možemo pisati kao

$$K^+ = \frac{Q_{X^+}}{Q_A Q_B} e^{\frac{-E_0}{RT}} \quad (3.2.2.)$$

U jednadžbi Q_{X^+} predstavlja potpune raspodjelne funkcije reaktanta, E_0 je razlika energija nulte točke kompleksa X^+ i komponenata A i B svedenih na 1 mol pri 0 K.

Kako aktivirani kompleks zapravo ne postoji, tako njegovu raspodjelnu funkciju treba definirati na drugačiji način nego za slučaj normalne molekule. Raspad aktiviranog kompleksa na produkte C i D odvija se kada aktivirani kompleks prekorači maksimum energije. Prilikom prekoračenja energije prema predodžbama Eyringa dolazi do nestanka jedne od njegovih veza, pa energija vibracije te veze prelazi u jedan stupanj slobode translacijskog gibanja u smjeru reakcijske koordinate (krivulja koja karakterizira energetska stanja reakcijskog sustava u toku kemijske pretvorbe). Iz potpune raspodjelne funkcije aktiviranog kompleksa treba stoga izuzeti raspodjelnu funkciju za jednu oscilaciju, tj. $Q_v = (1 - e^{\frac{h\nu}{RT}})^{-1}$, i zamijeniti je raspodjelnom funkcijom za jedan stupanj translacijskog gibanja, tj. $Q_t = \frac{\delta \sqrt{2\pi m k T}}{h}$. Oznaka δ predstavlja put koji aktivirani kompleks prijeđe na reakcijskoj koordinati. Prema toj predodžbi konstanta ravnoteže K^+ ispravno je definirana izrazom:

$$K^+ = \frac{Q_{X^+}^*}{Q_A Q_B} \cdot \frac{\delta \sqrt{2\pi m k T}}{h} e^{\frac{-E_0}{RT}} \quad (3.2.3.)$$

gdje $Q_{X^+}^*$ predstavlja raspodjelnu funkciju aktiviranog kompleksa uz izuzetak jedne oscilacije.

Uvjet za ravnotežu može se pisati i u obliku:

$$K^+ = K^* \frac{\delta \sqrt{2\pi m k T}}{h} = \frac{[X^+]}{[A][B]} \quad (3.2.4.)$$

gdje je K^* konstanta ravnoteže definirana pomoću raspodjelne funkcije $Q_{X^+}^*$

$$K^* = \frac{Q_{X^+}^*}{Q_A Q_B} e^{\frac{-E_0}{RT}} \quad (3.2.5.)$$

Pomoću ovih jednadžbi možemo izračunati koncentraciju aktiviranog kompleksa X^+ u stanju u kojem on disocira na produkte:

$$[X^+] = K^+ [A][B] = K^* \frac{\delta \sqrt{2\pi m k T}}{h} [A][B] \quad (3.2.6.)$$

Brzina ovog procesa određena je brojem aktiviranog kompleksa u jedinici volumena koji se u jedinici vremena raspada prilikom prekoračenja maksimuma reakcijske koordinate. Ako je v_k komponenta srednje brzine aktiviranog kompleksa u smjeru koordinate k ($v_k = \sqrt{kT/2\pi m}$) i τ dužina njegova život, tada se taj kompleks raspada nakon što je prešao put dužine δ ($\delta = v_k \tau$). Pa tako dobijemo izraz za ukupnu brzinu reakcije:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[X^+]}{dt} = \frac{[X^+]}{\tau} = \frac{[X^+]v_k}{\delta} = K^* [A][B] \frac{kT}{h} \quad (3.2.7.)$$

te za konstantu brzine reakcije prema tome vrijedi izraz:⁽⁴⁾

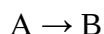
$$k = \frac{kT}{h} K^* \quad (3.2.8.)$$

4 RED REAKCIJE

EkspONENTI a , b itd. u jednadžbi (2.8.) predstavljaju red reakcije, s obzirom na određenu tvar pa je tako reakcija a -tog reda po tvari A odnosno b -tog reda po tvari B itd. Ukupan red reakcije dobije se zbrajanjem tih eksponenata, $a + b + \dots = n$, pa se dobije reakcija n -tog reda. Red reakcije ne mora biti cijeli broj, on može biti prikazan i kao razlomak, kao što je to npr. u slučaju dvije spore reakcije koje se ne mogu razdvojiti, a imaju približno iste konstante brzine reakcije. Red reakcije se određuje zakonom brzine reakcije koji je karakterističan za promatranu reakciju.⁽³⁾

4.1 Reakcije nultog (0.) reda

Reakciju nultog reda možemo prikazati:



Za brzinu reakcije može se napisati:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_0[A]^n \quad (4.1.1.)$$

Kada je red reakcije nula tada je $n = 0$, pa slijedi:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_0 \quad (4.1.2.)$$

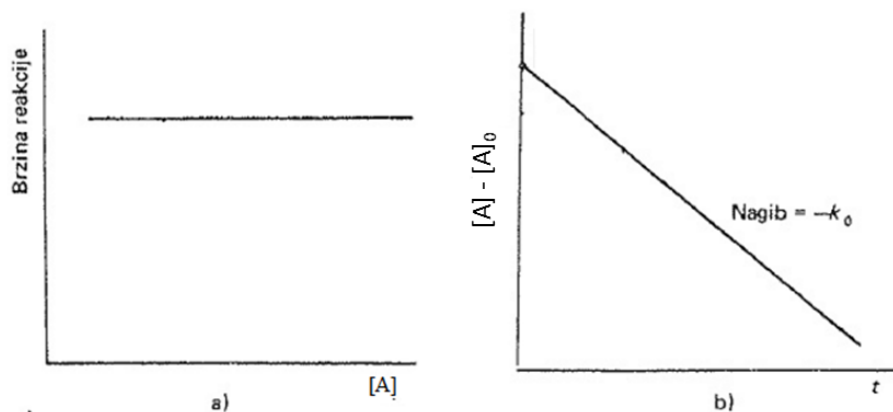
Integriranjem jednadžbe (4.1.2.) u granicama $t = 0$ i $t = t$ dobije se:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = [A] - [A]_0 = -\int_0^t k_0 dt = -k_0 t \quad (4.1.3.)$$

ili

$$[A] = [A]_0 - k_0 t \quad (4.1.4.)$$

gdje su $[A]_0$ i $[A]$ koncentracije u vremenu $t = 0$ i $t = t$ (Slika 3.).^(3,6)



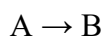
Slika 3. Grafički prikaz reakcije nultog reda: a) prikaz brzine reakcije u ovisnosti o koncentraciji, b) $([A] - [A]_0)$ u ovisnosti o vremenu t , prikazuje da je to ravna linija s nagibom $-k_0$ gdje je k_0 konstanta brzine reakcije nultog reda.⁽⁷⁾

Vrijeme poluživota $t_{1/2}$, kada je $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ iznosi:

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k_0} \quad (4.1.5.)$$

4.2 Reakcije prvog (1.) reda

Reakciju prvog reda možemo prikazati isto kao i reakciju nultog reda:



kod reakcija prvog reda $n = 1$ pa slijedi:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (4.2.1.)$$

gdje k_1 označava konstantu brzine kemijske reakcije prvog reda (Slika 4.). Sređivanjem jednadžbe (4.2.1.) dobije se:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k_1 dt \quad (4.2.2.)$$

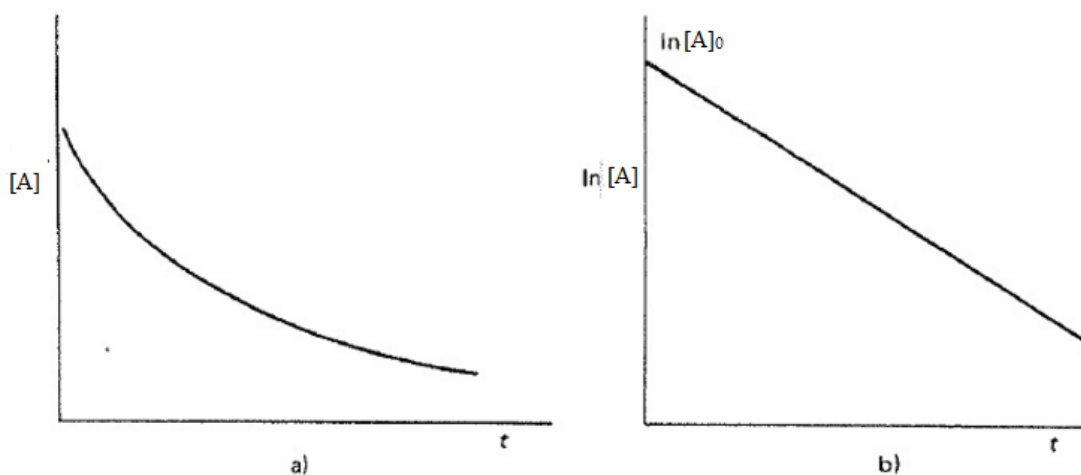
Integriranjem jednadžbe u granicama $[A]_0$ do $[A]$ od $t = 0$ i $t = t$ slijedi:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t, \text{ ili } 2,303 \log \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t \quad (4.2.3.)$$

ili

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (4.2.4.)$$

Iz jednadžbe (4.2.3.) se dobije da konstanta brzine reakcije prvog reda k_1 ima mjernu jedinicu s^{-1} .⁽⁶⁾



Slika 4. Grafički prikaz reakcije prvog reda: a) ovisnost koncentracije reaktanta, $[A]$, o vremenu t , koja je prikazana jednadžbom (4.2.4.), b) ovisnost $\ln[A]$ od t , prema jednadžbi (4.2.3.): $\ln[A] = -k_1 t + \ln[A]_0$.⁽⁸⁾

Ako se prilikom određivanja brzine neke nepoznate reakcije dobiju ovisnosti prikazane na slici 4, tada je reakcija prvog reda. Računski se može utvrditi je li neka reakcija prvog reda računanjem vrijednosti k_1 iz sljedeće jednadžbe:

$$k_1 = -\frac{1}{t} \ln \frac{[A]}{[A]_0} \quad (4.2.5.)$$

Za praktično računanje, može se preurediti jednadžba (4.2.5.). Pa tako početnu koncentraciju reaktanta označimo sa a , a koncentraciju reaktanta koji je izreagirao u vremenu t sa x , tada će izraz $(a - x)$ predstavljati koncentraciju neizreagiranog (preostalog) reaktanta u vremenut. Uvođenjem ovih vrijednosti u jednadžbu (4.2.5.) i pretvaranjem prirodnog logaritma u dekadski dobije se izraz:

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad (4.2.6.)$$

Vrijeme poluživota, $t_{1/2}$, reakcije prvog reda odgovara vrijednosti $x = a/2$, pa se iz jednadžbe (4.2.6.) dobije izraz:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_1} \quad (4.2.7.)$$

Iz jednadžbe se vidi da vrijeme poluživota reakcije $t_{1/2}$ ne ovisi o koncentraciji reaktanta na početku reakcije.

Kemijske reakcije koje slijede kinetiku prvog reda iznimno su rijetke. Primjer takve reakcije je reakcija raspada dušikova(V) oksida u plinskoj fazi, koja se odvija prema jednadžbi



Mjerenjem ukupnog tlaka reakcijskog sustava pri konstantnom volumenu može se pratiti tok reakcije. Konstanta brzine reakcije iznosi $k = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pri 45°C . Ova reakcija slijedi kinetiku prvog reda u nekom inertnom otapalu, kao npr. u ugljikovom-tetrakloridu.^(3,6)

4.3 Reakcije drugog (2.) reda

Postoje dvije vrste reakcija drugog reda. Prva vrsta se može prikazati jednadžbom



Brzina promjene koncentracije reaktanta A opisana je relacijom:

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_2[\text{A}]^2 \quad (4.3.1.)$$

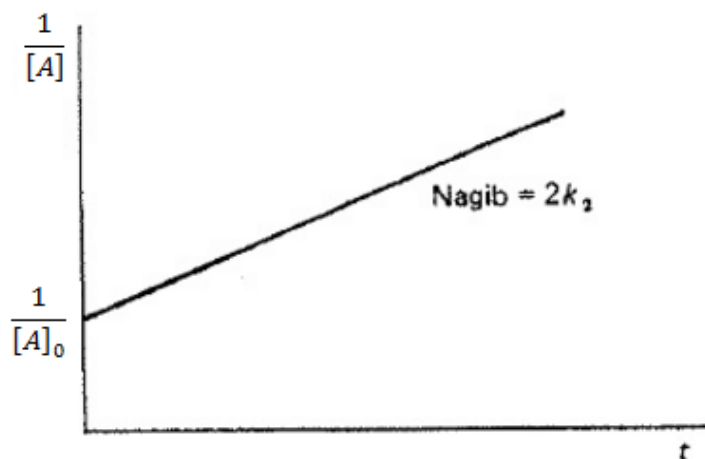
konstanta brzine reakcije drugog reda označena je sa k_2 , a mjerna jedinica joj je $\text{mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

Preuređenjem i integriranjem jednadžbe (4.3.1.) dobije se:

$$-\frac{1}{2} \int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^2} = \int_0^t k_2 dt \quad (4.3.2.)$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + 2k_2 t \quad (4.3.3.)$$

Ovisnost ($1/[A]$) o vremenu t grafički se može prikazati (Slika 5.):



Slika 5. Ovisnost recipročne vrijednosti koncentracije reaktanata ($1/[A]$) o vremenu t .⁽⁹⁾

Provjera je li reakcija drugog reda, može se izvesti i računanjem konstante k_2 za uzastopna vremena t .

Vrijeme poluživota $t_{1/2}$ za ovakvu reakciju drugog reda dano je izrazom:

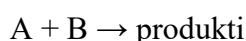
$$\frac{1}{[A]_{0/2}} - \frac{1}{[A]_0} = 2k_2 t_{1/2} \quad (4.3.4.)$$

iz čega slijedi:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k_2 [A]_0} \quad (4.3.5.)$$

Iz jednadžbe (4.3.5.) se vidi da je vrijeme poluživota reakcije drugog reda funkcija početne koncentracije reaktanata.⁽³⁾

Druga vrsta reakcija drugog reda prikazuje se jednačbom:



Reakcije drugog reda ove vrste su uobičajnije i brzina ovih reakcija prikazuje se izrazom

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_2[A][B] \quad (4.3.6.)$$

Ako uzmemo da je:

$$[A] = [A]_0 - x, \text{ a } [B] = [B]_0 - x$$

gdje su $[A]_0$ i $[B]_0$ koncentracije reaktanata A i B za vrijeme $t = 0$, a x broj molova reaktanata A i B utrošenih u reakciji u vremenu t . Uvođenjem ovih izraza u jednačbu (4.3.6.) može se pisati:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d([A]_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2[A][B] = k_2([A]_0 - x)([B]_0 - x) \quad (4.3.7.)$$

Sređivanjem jednačbe (4.3.7.) dobije se jednačba:

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k_2 dt \quad (4.3.8.)$$

Jednačba (4.3.8.) može biti integrirana metodom parcijalnih razlomaka, korištenjem te metode lijevu stranu jednačbe možemo napisati na sljedeći način:

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left[\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} \right] dx = k_2 dt \quad (4.3.9.)$$

Integriranjem jednačbe (4.3.9.) u neodređenim granicama dobije se izraz:

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} [-\ln([A]_0 - x) + \ln([B]_0 - x)] = k_2 t + C \quad (4.3.10.)$$

Za konstantu C kada je $x = 0$ i $t = 0$ dobije se vrijednost:

$$C = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} (-\ln[A]_0 + \ln[B]_0) \quad (4.3.11.)$$

Uvođenjem vrijednosti za konstantu C u jednačbu (4.3.10.) dobije se (Slika 6.):⁽⁶⁾

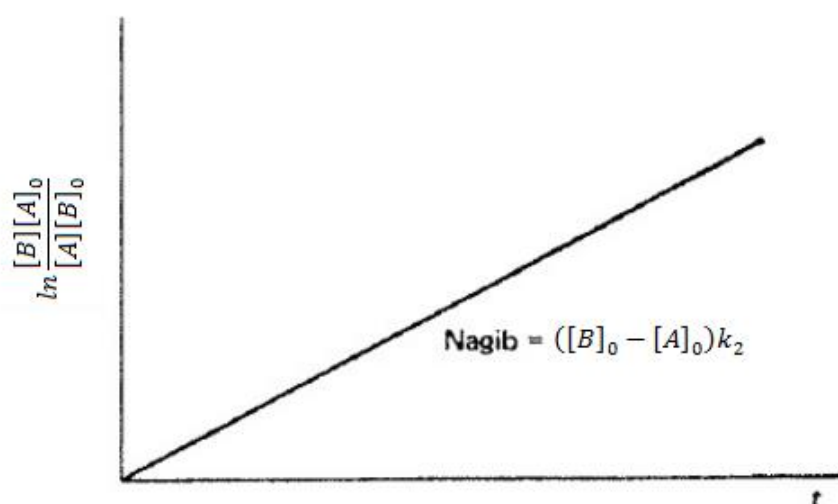
$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left[\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - x} \right) - \ln \left(\frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right) \right] = k_2 t \quad (4.3.12.)$$

ili

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{([B]_0 - x)[A]_0}{([A]_0 - x)[B]_0} = k_2 t \quad (4.3.13.)$$

odnosno:

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} = k_2 t \quad (4.3.14.)$$



Slika 6. Grafički prikaz ovisnosti $\ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0}$ o vremenu t za reakciju drugog reda.⁽¹⁰⁾

4.4 Reakcije trećeg (3.) reda

Reakcije trećeg reda mogu se napisati sljedećim shematskim jednažbama:

- (1) $A + B + C \rightarrow \text{produkti}$
- (2) $2A + B \rightarrow \text{produkti}$
- (3) $3A \rightarrow \text{produkti}$

Za opću kinetičku jednažbu trećeg reda piše se

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = k_3[A][B][C] \quad (4.4.1.)$$

Uvođenjem početnih koncentracija $[A]_0$, $[B]_0$ i $[C]_0$ za reaktante i oznake x koja označava broj molova reaktanata A, B i C izreagiranih u vremenut, dobiju se za pojedine tipove reakcija diferencijalne jednačbe:

$$(1) \frac{dx}{dt} = k_3([A]_0 - x)([B]_0 - x)([C]_0 - x) \quad (4.4.2.)$$

$$(2) \frac{dx}{dt} = k_3([A]_0 - x)^2([B]_0 - x) \quad (4.4.3.)$$

$$(3) \frac{dx}{dt} = k_3([A]_0 - x)^3 \quad (4.4.4.)$$

Integriranjem navedenih jednačbi u određenim granicama dobije se

$$(1) kt = \frac{1}{[B]'[C]'} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} + \frac{1}{[A]'[C]'} \ln \frac{[B]_0 - x}{[B]_0} + \frac{1}{[A]'[B]'} \ln \frac{[C]_0}{[C]_0 - x} \quad (4.4.5.)$$

$$([A]' = [C]_0 - [B]_0, \quad [B]' = [C]_0 - [A]_0, \quad [C]' = [B]_0 - [A]_0)$$

$$(2) kt = \frac{1}{2[B]_0 - [A]_0} \left[\frac{2x}{[A]_0([A]_0 - 2x)} + \frac{1}{(2[B]_0 - [A]_0)} \ln \frac{[B]_0([A]_0 - x)}{[A]_0([B]_0 - x)} \right] \quad (4.4.6.)$$

$$(3) k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{([A]_0 - x)^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right] \quad (4.4.7.)$$

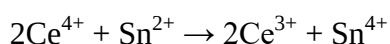
Mjerna jedinica za konstantu brzine reakcije trećeg reda je $s^{-1} \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2$. Za jednake iznose početnih koncentracija, vrijeme poluživota reakcije trećeg reda obrnuto je proporcionalno kvadratu početne koncentracije i izražava se:⁽⁴⁾

$$t_{1/2} = \frac{3}{2} k_3 [A]_0^2 \quad (4.4.8.)$$

5 UTJECAJ RAZLIČITIH ČIMBENIKA NA BRZINU KEMIJSKE REAKCIJE

5.1 Utjecaj prirode reaktanata

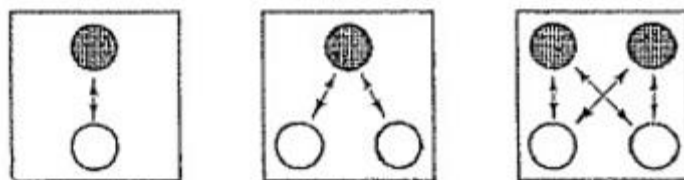
O utjecaju prirode reaktanata na brzinu kemijske reakcije još se ne mogu dati nekakvi općeniti zaključci. Uglavnom su reakcije između iona (kod kojih ne dolazi do složenih reakcija, nego se odvija jednostavan prijenos protona/elektrona) ili jednostavne kompleksne reakcije, vrlo brze reakcije. Primjer takvih reakcija je redoks-reakcija s jednostavnim prijenosom elektrona:



Taložne, heterogene i složenije reakcije su uglavnom polagane.⁽¹⁾

5.2 Utjecaj koncentracije reaktanata

Ranije u tekstu navederno je kako brzina kemijske reakcije ovisi o broju uspješnih sudara između molekula (atoma ili iona). To bi značilo kako brzina kemijske reakcije ovisi o broju molekula u volumenu odnosno da ovisi o koncentraciji reaktanata. Zamislimo da u određenom volumenu imamo jednak broj molekula dva reaktanta, po jednu molekulu svakog. Sudar tih dviju molekula koje dovode do kemijske reakcije možemo slikovito prikazati (Slika 7.). Povećanjem boja molekula jednog od reaktanata na dvije molekule, dvostruko se povećava i broj sudara, što znači da će i brzina reakcije dvostruko porasti. Ako povećamo broj molekula i drugog reaktanta na dvije molekule, tako da imamo ukupno četiri molekule koje reagiraju, vidimo da se i broj sudara povećava odnosno u ovom se slučaju učetverostručio što bi značilo da se i brzina kemijske reakcije učetverostručila. Kao zaključak možemo reći da brzina reakcije proporcionalno raste sa povećanjem koncentracije reaktanata.



Slika 7. Mogućnosti međusobnog sudara različitog broja molekula.⁽¹¹⁾

Norveški znanstvenici C. M. Gulderber i P. Waage prvi su uočili taj odnos između brzine reakcije i koncentracije reaktanata i formulirali su ga u zakonu o djelovanju masa koji kaže da je brzina kemijske reakcije proporcionalna aktivnim masama reagirajućih tvari. Aktivna masa je koncentracija onih reaktanata koji određuju brzinu reakcije.⁽¹⁾

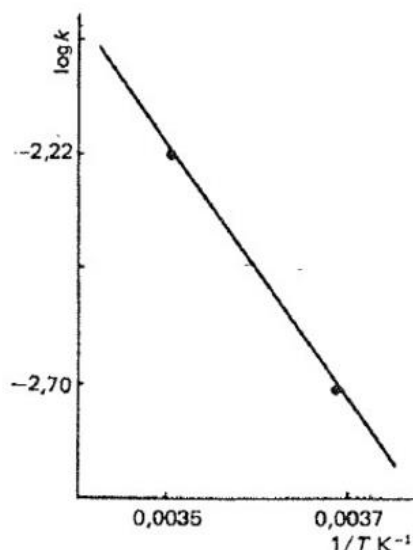
5.3 Utjecaj temperature

Kinetička teorija plinova definira temperaturu kao mjerusrednje kinetičke energije molekula, a time i njihove srednje brzine. Pa tako sa porastom temperature raste i brzina molekula, a sa porastom brzine molekula raste i broj sudara. Eksperimentalno je dokazano da povećanjem temperature za 10°C konstanta brzine reakcije može porasti dvostruko, pa čak i trostruko. Ovako veliko povećanje brzine reakcije nije uzrokovano samo porastom brzine gibanja čestica, odnosno sudara, sa povećanjem temperature već i povećanjem energije aktivacije pojedine molekule. Prilikom porasta temperature odnosno dovodenja energije u obliku topline, sve veći broj molekula posjeduje minimalnu energiju aktivacije koja im omogućava da reagiraju prilikom sudara.

Utjecaj temperature na brzinu kemijske reakcije može se odrediti iz vrijednosti konstanti brzine reakcije određenih na različitim temperaturama. Relacija koja povezuje temperaturu i brzinu reakcije izvedena je iz dijagrama koji pokazuje ovisnost logaritma konstante brzine reakcije o recipročnoj vrijednosti temperature (Slika 8). Ovisnost je linearna i tu ovisnost slijede brojne vrste reakcija bez obzira na red reakcije. Matematički izraz za opisanu relaciju glasi:

$$\log k = a - b/T \quad (5.3.1.)$$

gdje su a i b konstante karakteristične za određenu reakciju.



Slika 8. Ovisnost logaritma konstante brzine reakcije o recipročnoj vrijednosti temperature.⁽¹²⁾

1889. godine S. Arrhenius je dao prvo fizikalno objašnjenje ove empirijske jednadžbe, tako što je u njezinom diferenciranju prema temperaturi:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{2,303b}{T^2} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (5.3.2.)$$

uočio analogiju sa van't Hoffovom izohorom:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (5.3.3.)$$

Arrhenius je iz ovih relacija zaključio kako konstanta b odgovara mjeri za toplinsku energiju E_a koju molekule moraju primiti kako bi postale reaktivne. Vrijednost E_a može se odrediti iz nagiba pravca (Slika 8), ili pomoću konstante brzine reakcije koja je određena pri najmanje dvije temperature. U tom se slučajukoristi izraz:⁽⁴⁾

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.3.4.)$$

5.4 Utjecaj površine

Kroz tekst je puno puta navedeno da do reakcije dolazi samo prilikom uspješnog sudara, odnosno čestice moraju doći u dodir jedna sa drugom. Poveća li se dodirna površina, također se povećava mogućnost reagiranja dviju čestica, a time raste i brzina kemijske reakcije. Ako su npr. reaktanti pomiješani u čvrstom stanju oni će mnogo sporije reagirati u odnosu na one reaktante koji su otopljeni u pogodnom otapalu. Otapanjem reaktanata maksimalno se povećava njihova dodirna površina, ali i molekule otapala svojim sudarim aktiviraju molekule reaktanata.

Primjer utjecaja dodirne površine možemo pokazati na reakciji HgCl_2 s KI. Ako se pomiješaju kristalići HgCl_2 i KI neće doći do reakcije, ali ako smjesu kristalića smrvimo i pomiješamo u tarteriku, dolazi do nastanka HgI_2 koji se uočava pojavom crvene boje. Miješanjem otopina HgCl_2 i KI, dolazi do trenutnog nastanka taloga HgI_2 .⁽¹⁾

5.5 Utjecaj katalizatora

Katalizatori su tvari koje ubrzavaju kemijsku reakciju, a sama pojava ubrzavanja kemijske reakcije naziva se katalizom.

Glavne karakteristike katalizatora i katalitičkih reakcija su sljedeće:

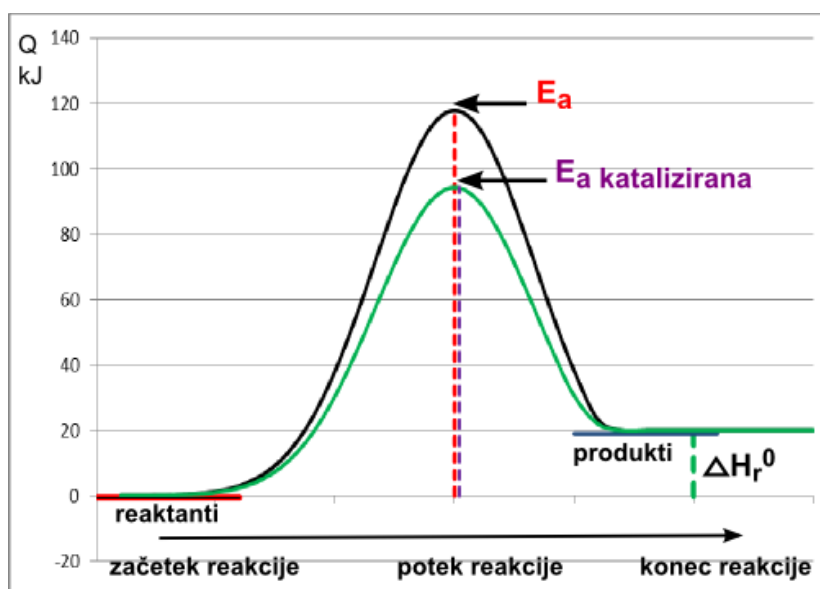
- (a) katalizator koji ubrzava jednu reakciju ne mora nužno katalizirati i neku drugu
- (b) katalizatori mogu ubrzavati samo one reakcije koje su moguće, odnosno teku same od sebe, ali su spore
- (c) katalizator iz kemijske reakcije izlazi nepromijenjen
- (d) male količine katalizatora mogu katalizirati neku kemijsku reakciju beskonačno dugo

(e) katalizator ubrzava reakciju na način da reagira sa jednim od reaktanata pri čemu nastaje međuprodukt koji je nestabilan i lakše reagira sa drugim reaktantom, pri čemu nastaju produkti, a katalizator se oslobađa i ponovno reagira sa reaktantima shematski prikazano

reaktanti + katalizator $\rightarrow$ međuprodukti

međuprodukti $\rightarrow$ produkti + katalizator

Katalizator stvaranjem međuprodukata omogućuje drugačiji put kemijske reakcije koji zahtijeva manju energiju aktivacije (Slika 9), što ubrzava kemijsku reakciju.



Slika 9. Utjecaj katalizatora na energiju aktivacije.⁽¹³⁾

(f) reakcija može sama sebe ubrzati, odnosno katalizirati pri čemu prvi nastali produkti djeluju kako katalizatori i u tom slučaju govorimo o autokatalizi

(g) katalizator ne utječe na ravnotežu kemijske reakcije, jer jednako ubrzava i polaznu i povratnu reakciju⁽¹⁾

6 PRIMJENA I PRIMJERI

Kemija je dio našeg svakodnevnog života. Iako ne razmišljamo uvijek na takav način ona je na svakom koraku, bilo što da radimo (jedemo, spavamo, krećemo se...), konstanto se odvijaju nekakvi kemijski procesi. Jedna od važnijih obilježja kemijske reakcije je i njezina brzina, na koju možemo utjecati na različite načine i to možemo prikazati kroz našu svakodnevicu.

Primjer 1. Utjecaj temperature na brzinu reakcije u svakodnevnom životu

Možemo pokazati primjer kako promjenom temperature utječemo na brzinu reakcije u svakodnevnom životu. Tako npr. ako želimo prije ispeći komad mesa to ćemo učiniti tako što ćemo povećati temperaturu na kojoj se meso peče. Zatim, prilikom pravljenja kruha, tijesto za kruh se brže uzdigne na toplom nego na hladnom mjestu. I još za primjer možemo navesti da niža tjelesna temperatura usporava metabolizam. Neke toplokrvne životinje mogu regulirati tjelesnu temperaturu kako bi se njihovi biokemijski procesi odvijali točno određenom brzinom.⁽¹⁴⁾

Primjer 2. Utjecaj koncentracije enzima na brzinu kemijske reakcije

Reagensi: otopina ureaze (3 mg/mL), 25 mM Tris-HCl pufera pH 7, 0,3 M urea u Tris-HCl puferu pH 7, 50 mM HCl, 2% otopina HgCl₂, metilno crvenilo

Pribor: epruvete, mikropipeta, bireta, Erlenmeyerovetkvice 25 mL

Postupak: u epruvetama pripremiti reakcijske smjese za slijepu (S) i glavne (P₁, P₂, P₃, P₄ i P₅) probe s različitim koncentracijama enzima, prema dolje prikazanoj tablici:

	S	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
Koncentracija enzima (mg/mL)	0	1	2	3	4	5
Tris pufer pH 7,2 (mL)	5	5	5	5	5	5
Destilirana H ₂ O	1	-	-	-	-	-
Otopina ureaze (3 mg/mL) (mL)	-	1	1	1	1	1
Urea 0,3 M (mL)	5	5	5	5	5	5
	Promućkati					
	Inkubacija na 37°C, 20 min					
Otopina HgCl ₂	3 kapi u svaki uzorak					

Po završetku inkubacije, otopine prelići u Erlenmeyerove tikvice te reakciju prekinuti dodatkom 3 kapi 2% otopine HgCl₂, zatim u tikvice dodati 5 kapi indikatora, te titracijom s 50 mM HCl odrediti količinu nastalog amonijaka.

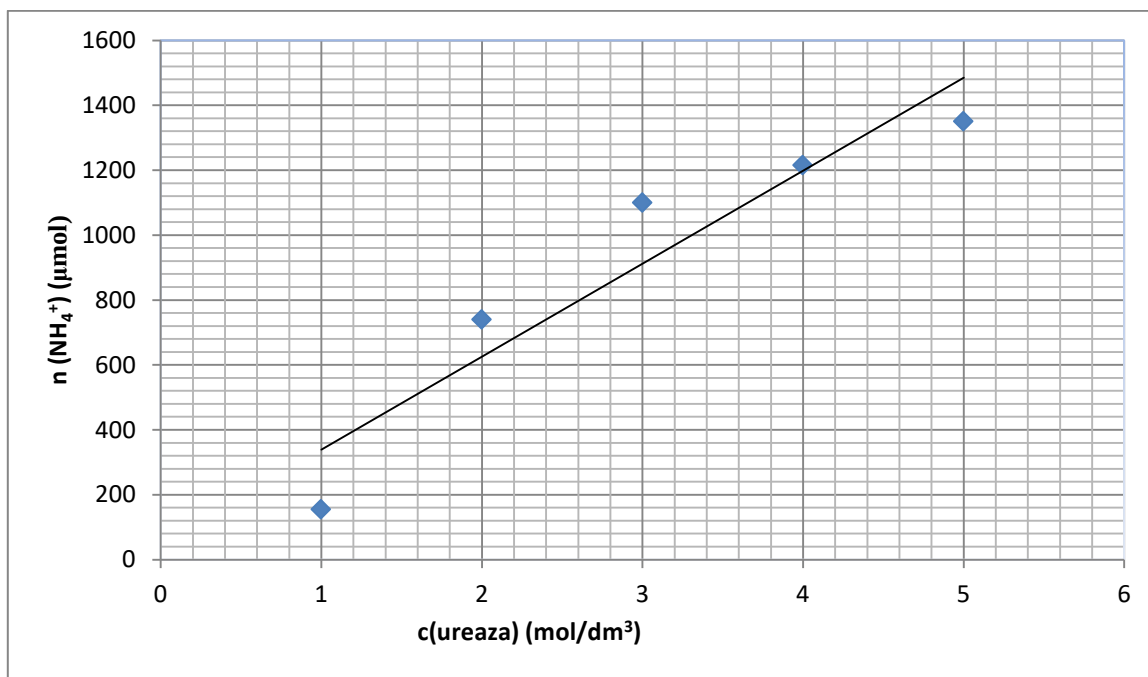
Količinu nastalog amonijaka smo izračunali prema jednadžbi:⁽¹⁵⁾

$$n(\text{NH}_4^+) / \mu\text{mol} = (V_p - V_s) \times c(\text{HCl})$$

Rezultati:

Koncentracija(c) enzima (mg/mL)		Volumen (V) utrošene HCl (mL)	Količina (n) nastalog NH ₄ ⁺ (μmol)
0	S	0,8	-
1	P ₁	3,9	155
2	P ₂	15,6	740
3	P ₃	22,8	1100
4	P ₄	25,1	1215
5	P ₅	27,8	1350

Grafički prikaz rezultata:



Slika 10. Ovisnost količine nastalog produkta o koncentraciji enzima ureaze.

Zaključak: Enzimi su vrlo učinkoviti biološki katalizatori. Male količine enzima mogu transformirati velike količine supstrata u jedinici vremena. Povećanjem koncentracije enzima povećava se i brzina kemijske reakcije što možemo vidjeti iz količine nastalog produkta u jednakom vremenu za različite koncentracije enzima.

7 ZAKLJUČAK

Sa kemijskim reakcijama susrećemo se svakodnevno i one se odvijaju različitim brzinama. Prije svega da bi došlo do bilo kakve reakcije, čestice koje reagiraju moraju doći u doticaj jedna sa drugom, odnosno moraju se sudariti na način da jedna drugoj prenesu dovoljnu količinu energije kako bi mogle reagirati. Neke kemijske reakcije se odvijaju u dijelu sekunde, neke polagano pa ih možemo pratiti, a neke opet predugo. Svim tim reakcijama možemo odrediti brzinu, a da bi to mogli najprije moramo poznavati osnovne pojmove vezane uz kinetiku reakcije, kao što su doseg reakcije i njegova promjena, molekularnost reakcije, red reakcije i dr.

Prilikom računanja brzine reakcije, svaka reakcija slijedi kinetiku nekog reda, a ona može biti nultog, prvog, drugog itd., pa će o tome ovisiti i brzina kemijske reakcije kao i sam način računanja. Red reakcije obzirom na pojedinu kemijsku vrstu jednak je potencijina koju je podignuta koncentracija određene kemijske vrste u zakonu odnosno jednadžbi brzine reakcije. Ukupni red reakcije je suma svih eksponenata $a + b + \dots$ na koje su podignute koncentracije (ili parcijalni tlakovi) određene kemijske vrste u zakonu brzine reakcije. Taj zakon je eksperimentalno određena brzina reakcije kao funkcija koncentracije ili parcijalnog tlaka, jer praćenjem jedne od ovih komponenata možemo odrediti brzinu reakcije.

Brzina reakcije je zapravo promjenjivo svojstvo reakcije jer na nju možemo utjecati, odnosno možemo ju usporiti ili ubrzati. Utjecajem različitih čimbenika kao što su: temperatura, katalizatori, inhibitori, koncentracija, dodirna površina i slično, mijenja se brzina kemijske reakcije.

Zašto je važno moći kontrolirati brzinu kemijske reakcije? Brzinu kontroliramo kako bi išlo nama u korist. Za primjer možemo uzeti razgradnju drveta koje se na čistom zraku razlaže čak 300 godina, a mi možemo ubrzati tu reakciju povećanjem temperature, odnosno gorenjem drveta. Uz to što smo ubrzali reakciju, kao nusprodukt dobili smo i energiju koja se manifestirala u obliku topline. Isto tako željezo na zraku brzo korodira, pa ga bojimo kako bi usporili taj proces. Iz navedenog se može zaključiti da je važnost kontrole brzine reakcije u tome kako bi sebi mogli olakšali život i odnosno neke svakodnevne situacije.⁽¹⁶⁾

8 LITERATURA

1. Filipović I., Lipanović S.: *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga Zagreb, 1995.
2. <http://ekemija.osbos.si/e-gradivo/5-sklop/nastanek-vode-03.jpg> (11.04.2017.)
3. Atkins P., de Paula J.: *Physical Chemistry 9th edition*, W.H. Freeman and Company New York, 2010.
4. Brdička R.: *Osnove fizikalne kemije*, Školska knjiga Zagreb, 1969.
5. (Slika) Brdička R.: *Osnove fizikalne kemije*, Školska knjiga Zagreb, 1969. (str. 704.)
6. Dražić V.J., Đorđević S.Đ.: *Fizička hemija*, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 2010.
7. (Slika) Dražić V.J., Đorđević S.Đ.: *Fizička hemija*, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 2010. (str. 482.)
8. (Slika) Dražić V.J., Đorđević S.Đ.: *Fizička hemija*, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 2010. (str. 483.)
9. (Slika) Dražić V.J., Đorđević S.Đ.: *Fizička hemija*, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 2010. (str. 485.)
10. (Slika) Dražić V.J., Đorđević S.Đ.: *Fizička hemija*, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 2010. (str. 487.)
11. (Slika) Filipović I., Lipanović S.: *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga Zagreb, 1995. (str. 451.)
12. (Slika) Dražić V.J., Đorđević S.Đ.: *Fizička hemija*, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 2010. (str. 499.)
13. https://si.openprof.com/ge/images/212/katalizirana_reakcija_640.png (14.04.2017.)
14. <http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/kinetics/faq/everyday-kinetics.shtml> (14.04.2017.)
15. *Praktikum biokemije*, Odjel za kemiju Osijek
16. <http://freesciencearticles.blogspot.hr/2009/12/rate-of-reaction-and-its-role.html> (14.04.2017.)