

GABRIELA LISA

CHIMIE FIZICĂ 2. CINETICĂ

Notițe de curs

*Pentru uzul studenților de la specializările: Ingineria și protecția mediului
în industrie și Inginerie economică în industria chimică și de materiale*

Capitolul I. Cinetică chimică. Noțiuni introductive

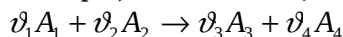
I. 1. Viteză de reacție, constantă de viteză: definiții; ordin de reacție, mecanism, ecuație cinetică

Cinetica chimică se ocupă cu studiul evoluțiilor în timp a reacțiilor chimice, elucidarea mecanismelor de reacție și analiza factorilor care influențează viteza de reacție (*temperatura, presiunea, compoziția amestecului de reacție, prezența și tipul catalizatorilor, tăria ionică a soluției, radiațiile etc.*).

Un alt obiectiv important al cineticii chimice îl constituie fundamentarea teoretică a legilor care guvernează evoluția în timp a proceselor chimice, necesare atât pentru interpretarea datelor experimentale cât și pentru prestabilirea condițiilor optime în vederea obținerii unui anumit produs de reacție, cu randament maxim și consum de energie minim.

I.1.1. Viteza de reacție. Definiții

Considerăm o reacție oarecare care se desfășoară unilateral (de la stânga la dreapta) conform ecuației stoechiometrice:



A_1, A_2 - reactanții

A_3, A_4 - produși de reacție

$\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ coeficienți stoechiometrici.

Cantitățile transformate din reactanți și cantitățile de produse de reacție apărute sunt proporționale cu valorile coeficienților stoechiometrici corespunzători.

Viteza de reacție se poate exprima prin relațiile:

$$r = \frac{1}{\nu_1} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_1}{dt} = \frac{1}{\nu_2} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{\nu_3} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_3}{dt} = \frac{1}{\nu_4} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_4}{dt} \quad (1.1)$$

și reprezintă numărul de moli dintr-un participant la reacție (reactant sau produs de reacție) care se transformă (se consumă sau apare) în unitatea de timp, într-o unitate de volum de reactor.

Coeficienții stoechiometrici se vor considera cu semnul minus pentru reactanți și cu semnul plus pentru produsele de reacție. Numărul de moli de reactant scade în timp ($dn_1 < 0, dn_2 < 0$), în timp ce numărul de moli de produs de reacție crește în timp ($dn_3 > 0, dn_4 > 0$).

Ecuația (1.1.) are forma generală:

$$r = \frac{1}{\vartheta_i \cdot V} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (1.2.)$$

$$r_{A_1} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_1}{dt}; r_{A_2} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_2}{dt}; r_{A_3} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_3}{dt}; r_{A_4} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_4}{dt} \quad \text{dacă nu se ține cont de stoechiometria reacției.}$$

Între vitezele de reacție și fiecare participant la reacție există relația:

$$\frac{r_{A_1}}{|\vartheta_1|} = \frac{r_{A_2}}{|\vartheta_2|} = \frac{r_{A_3}}{|\vartheta_3|} = \frac{r_{A_4}}{|\vartheta_4|} \quad (1.3.)$$

În cazul reacțiilor omogene este convenabil să se exprime viteza de reacție în termeni de concentrație.

$$n_i = V \cdot c_i \quad (1.4.)$$

Înlocuim în relația (1.2.) expresia (1.4.) și obținem:

$$r = \frac{1}{\vartheta_i \cdot V} \cdot \frac{d(c_i \cdot V)}{dt} = \frac{1}{\vartheta_i \cdot V} \cdot \frac{V \cdot dc_i + c_i \cdot dV}{dt}$$

$$r = \frac{1}{\vartheta_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} + \frac{c_i}{\vartheta_i \cdot V} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (1.5.)$$

Relația (1.5.) este expresia vitezei de reacție în termeni de concentrație pentru cazul general, în care volumul sistemului variază în timp, odată cu transformarea reactanților în produse.

Cazuri particulare:

a) reacții care decurg la volum constant $dV = 0$

$$\text{Relația (1.5.) capătă forma: } r = \frac{1}{\vartheta_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} \quad (1.6.)$$

Viteza de reacție reprezintă în acest caz variația concentrației unui participant la reacție în unitatea de timp.

$$\langle r \rangle_{S.I.} = \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) reacții eterogene la care participă faze solide sau atunci când volumul sistemului nu este bine determinat.

Este indicat ca viteza de reacție să se raporteze la unitatea de masă.

$$r = \frac{1}{\nu_i \cdot m} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (1.7.)$$

m-poate fi masa sistemului sau numai masa componentului i.

c) procese chimice care se desfășoară la suprafața de separație dintre faze: procesele de coroziune sau procesele de depunere electrolitică a metalelor.

Viteza de reacție se raportează la unitatea de suprafață:

$$r = \frac{1}{\nu_i \cdot S} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (1.8.)$$

d) reacții omogene în fază gazoasă, care se desfășoară în reactoare tubulare continue în care presiunea și temperatura rămân constante iar volumul este variabil ($\sum \nu_i \neq 0$). În acest caz se exprimă viteza de reacție funcție de conversia reactantului.

Conversia unui reactant A reprezintă fracțiunea dintr-un mol de reactant, luat inițial în lucru, care s-a transformat în produse de reacție până la un moment arbitrar t:

$$X_A = \frac{n_{0A} - n_A}{n_{0A}} = 1 - \frac{n_A}{n_{0A}} \quad (1.9.)$$

În condiții de temperatură și presiune constante:

$$V = V_0 \cdot (1 + \varepsilon_A \cdot X_A) \quad (1.10.)$$

$$\varepsilon_A = -\frac{c_{0A} \cdot \sum \nu_i}{\nu_A \cdot \sum c_{0,i}}$$

$c_{0,i}$ -concentrațiile inițiale ale participanților la reacție.

Exemplu:

Derivând ecuația (1.9.) în raport cu timpul, obținem:

$$\frac{dX_A}{dt} = -\frac{1}{n_{0A}} \cdot \frac{dn_A}{dt} \Leftrightarrow \frac{dn_A}{dt} = -n_{0A} \cdot \frac{dX_A}{dt} \quad (1.11.)$$

Introducem relațiile (1.10.) și (1.11.) în ecuația generală a vitezei de reacție (1.2.) obținem:

$$r_A = \frac{c_{0A}}{1 + \varepsilon_A \cdot X_A} \cdot \frac{dX_A}{dt} \quad (1.12.)$$

Dacă reacția se desfășoară la volum constant ($V=V_0=\text{const.}$) și $\varepsilon_A = 0$ ecuația (1.12.) se simplifică:

$$r_A = c_{0A} \cdot \frac{dX_A}{dt} \quad (1.13.)$$

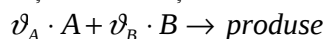
Ecuația (1.13.) se obține și atunci când reacția se desfășoară la presiune și temperatură constantă și $\left(\sum \nu_i\right)_{\text{gaze}} = 0$.

I.1.2. Ecuație cinetică. Ordin de reacție.

Pentru majoritatea reacțiilor chimice unilaterale viteza de reacție depinde de temperatură și concentrația reactanților.

În scopul simplificării analizei, se tratează separat influența temperaturii și influența concentrației.

La temperatură constantă viteza de reacție depinde numai de concentrațiile reactanților. Pentru o reacție unilaterală de tipul:



Viteza de reacție este proporțională cu produsul concentrațiilor reactanților ridicat la anumite puteri:

$$r = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \quad (1.14.) \text{ ecuație cinetică}$$

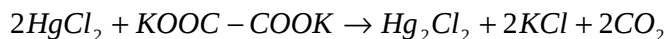
k - factorul de proporționalitate, este o funcție de temperatură și se numește **constantă de viteză** (coeficient de viteză sau viteză specifică)

α și β – sunt numere empirice pozitive, întregi sau fracționare (care nu au, în general, nici o legătură cu coeficienții stoechiometrici ν_i). Au valori univoc determinate de natura reactanților și se mai numesc **ordine parțiale de reacție**.

α - ordinul parțial de reacție în raport cu componentul A.

β - ordinul parțial de reacție în raport cu componentul B.

Suma ordinelor parțiale de reacție este: $n = \alpha + \beta$ și se numește **ordin de reacție** sau **ordin de reacție global**.



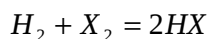
Viteza de reacție determinată experimental are valoarea:

$$r = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dc_{(HgCl_2)}}{dt} = k \cdot c_{(HgCl_2)} \cdot c_{(C_2O_4K_2)}^2 \quad \alpha = 1, \beta = 2$$

diferite de coeficienții stoechiometrici.

Există și reacții cu mecanisme complicate a căror viteză de reacție nu poate fi scrisă sub forma ecuației (1.14.). $X = Cl, Br, I, F$

$$r = -\frac{dc_{X_2}}{dt} = k_1 \cdot \left[c_{(H_2)} \cdot c_{X_2} - \frac{c_{HX}^2}{k} \right] \cdot \left[1 + \frac{\dots}{\dots} \right]$$



Se spune că reacția nu admite ordin de reacție.

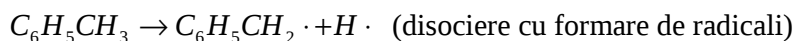
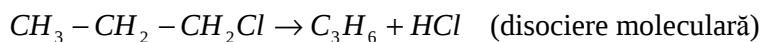
I.1.3. Mecanism de reacție

Din punct de vedere cinetic o reacție chimică este considerată „elementară” dacă transformarea reactanților în produse de reacție are loc direct, într-o singură etapă, fără participarea unor intermediari.

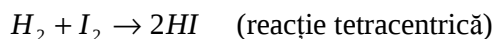
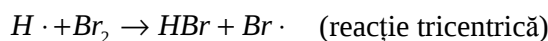
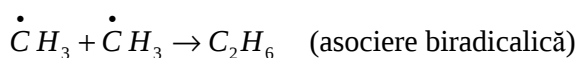
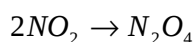
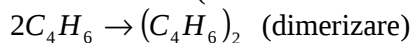
Studiul reacțiilor chimice în fază gazoasă a impus introducerea noțiunii de „molecularitate”- prin care se înțelege *numărul de particule (molecule, atomi, ioni radicali) care participă la realizarea actului chimic elementar*. Molecularitatea este egală cu suma coeficienților stoechiometrici, se poate exprima prin numere întregi, mici și pozitive (1, 2 și foarte rar 3) și este o noțiune pur teoretică.

Din punctul de vedere al molecularității, reacțiile chimice se clasifică în: reacții *monomoleculare, bimoleculare și trimoleculare*.

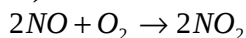
Reacții monomoleculare:



Reacțiile bimoleculare (sunt mai numeroase)



Reacțiile trimoleculare care presupun ciocnirea simultană a trei molecule, sunt foarte rare și se pot întâlni doar în sisteme gazoase la presiuni mari ($p > 30 \text{ atm}$) sau în sisteme lichide.



În prezent, molecularitatea se utilizează numai pentru precizarea mecanismului de reacție.

Important este faptul că molecularitatea reacției este independentă de condițiile de lucru, rămânând neschimbată pentru o reacție dată.

Ordinul de reacție se poate modifica funcție de alegerea concentrației inițiale a reactanților, presiune și temperatură.

O reacție se numește „complexă” dacă transformarea reactanților în produse de reacție nu se face printr-o succesiune de astfel de acte. Descrierea completă a unei astfel de reacții impune cunoașterea tuturor stadiilor elementare prin care se desfășoară procesul.

Se numește **mecanism de reacție** - *șirul de reacții elementare prin care se descrie evoluția unui proces complex*.

Mecanismul de reacție implică luarea în considerație a faptului că în timpul procesului apar compuși intermediari (molecule, ioni, radicali) care prin reacții elementare succesive duc în final la obținerea produselor de reacție.

Verificarea unui anumit mecanism de reacție impune punerea în evidență a tuturor intermediarilor care participă la șirul de reacții elementare.

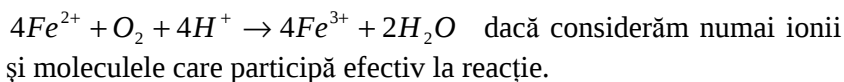
Există cazuri în care unii intermediari nu pot fi puși în evidență, datorită reactivității foarte mari și a timpului de existență foarte mic, dar sunt incluși în mecanismul de reacție din considerente teoretice, pentru completarea lanțului cinetic.

Exemplu:

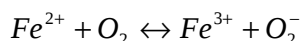
Reacția de oxidare a ionului feros la ionul feric cu oxigen molecular în mediu acid:

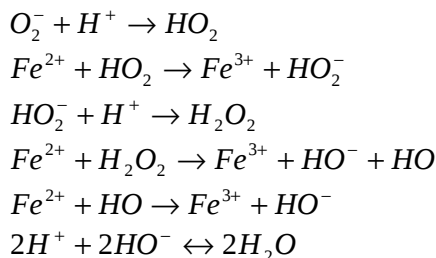


sau



Mecanismul de reacție:





Toate reacțiile din acest mecanism sunt reacții bimoleculare, posibile atât din punct de vedere energetic cât și din punctul de vedere al frecvenței ciocnirilor.

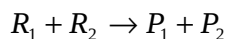
Reacția nu poate fi considerată elementară deoarece este imposibil de realizat o ciocnire simultană a două particule.

I.2. Metode experimentale, chimice și fizice utilizate în studiile cinetice

Considerăm cazul simplu al reacțiilor care se desfășoară la volum constant (reacții autoclavă).

Autoclava este un reactor cu funcționare discontinuă, construit dintr-un vas închis, prevăzut cu ventile pentru introducerea reactanților și evacuarea produselor de reacție, având ca dispozitive auxiliare: un agitator (A), instrumente de măsurare a temperaturii (T) și presiunii (M), dispozitiv de încălzire (I) și manta de răcire (S) (figura.1.1) Pentru reacții în fază gazoasă asemenea reactoare închise se folosesc numai în laborator.

Considerăm o reacție oarecare de tipul :



Vitezele de reacție sunt următoarele:

$$r_R = -\frac{dc_R}{dt} \quad (1.15.)$$

$$\text{și } r_P = \frac{dc_P}{dt} \quad (1.16.)$$

Conform acestor relații, pentru evaluarea vitezei de reacție la un moment dat este necesar să se determine experimental variația în timp a concentrației unui reactant sau produs de reacție.

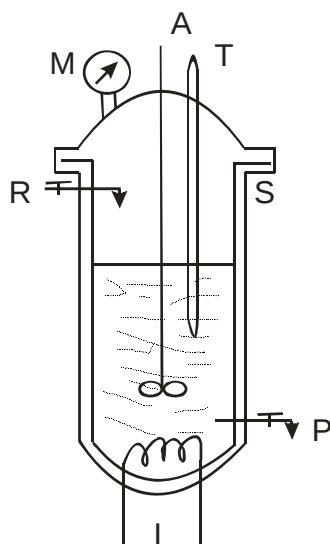


Fig. 1.1 Autoclavă

În acest scop trebuie ca la anumite intervale de timp, să se extragă proba din mediul de reacție, să se „înghețe” reacția în probă și să se determine concentrația reactantului sau produsului care interesează. Cu aceste date se construiește curba cinetică $c_R = f(t)$ sau $c_P = f(t)$ și prin derivare grafică, se calculează viteza de reacție la orice moment arbitrar t' (Figura 1.2. a) și Figura 1.2.b)).

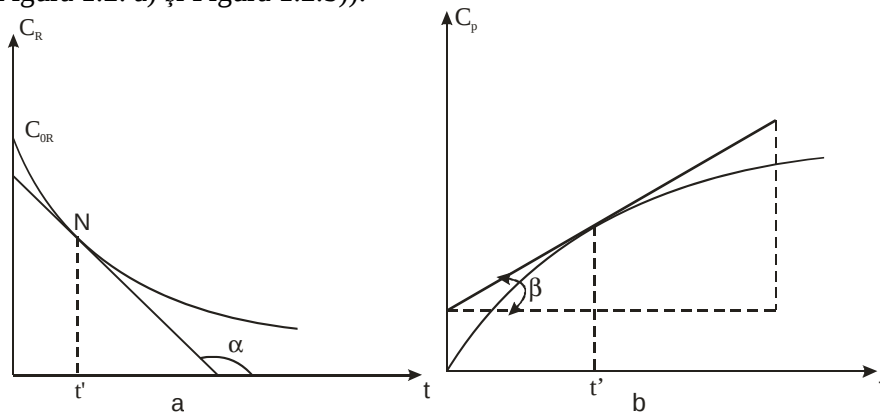


Fig. 1.2. Metoda grafică de determinare a vitezei de reacție

$$r_R = -\frac{dc_R}{dt} = t_g \cdot (180 - \alpha)$$

$$r_P = \frac{dc_P}{dt} = tg\beta$$

Curbele cinetice se determină exclusiv experimental și reprezintă elementele de bază pentru oricare studiu cinetic al unei reacții. Deoarece cantitățile transformate din fiecare participant la reacție sunt corelate pe baza ecuației stoechiometrice este suficient să se determine experimental o singură curbă cinetică, celelalte obținându-se din stoechiometria reacției și concentrațiile inițiale.

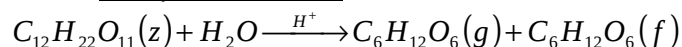
Indiferent de ordinul de reacție, cu excepția reacțiilor de ordinul zero, curba cinetică a unui reactant este descrescătoare, prezintă concavitatea în sus și are ca asimptotă axa timpului sau o paralelă la aceasta.

Deoarece extragerea de probe din sistem poate perturba mersul reacției, pentru studii cinetice se utilizează deseori metodele fizico-chimice de analiză, măsurându-se continuu o proprietate fizică a masei de reacție care depinde direct de concentrația reactanților sau produselor de reacție. În acest scop se pot utiliza: măsurătorile de conductivitate electrolitică, absorbția luminii, rotația planului luminii polarizate, presiunea totală a sistemului, volumul de gaz degajat etc.

Pentru construirea curbei cinetice trebuie să se cunoască relația dintre mărimea măsurată și concentrație.

Exemplu: A.

Reacția de invertire a zaharozei în mediu acid:



Zaharoza, glucoza și fructoza sunt substanțe optic active și cel mai comod este să se măsoare rotația planului luminii polarizate (α).

Deoarece cele trei substanțe optic-active se află simultan în sistem, dar sunt în proporții diferite, unghiul de rotație al luminii polarizate se poate scrie ca sumă a trei constante:

$$\alpha = \alpha_z \cdot c_z + \alpha_g \cdot c_g + \alpha_f \cdot c_f \quad (1.17.)$$

$\alpha_z, \alpha_g, \alpha_f$ -sunt rotațiile specifice ale zaharozei;

c_z, c_g, c_f - concentrațiile corespunzătoare.

Concentrațiile glucozei și fructozei pot fi corelate cu concentrația zaharozei.

Se notează cu c_{0z} -concentrația inițială a zaharozei și cu c_z -concentrația zaharozei la un moment arbitrar, t .

$$c_g = c_f = c_{0z} - c_z \quad (1.18.)$$

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_z \cdot c_z + \alpha_g \cdot c_{0z} - \alpha_g \cdot c_z + c_{0z} \cdot \alpha_f - c_z \cdot \alpha_f \\ \alpha &= (\alpha_g + \alpha_f) \cdot c_{0z} + (\alpha_z - \alpha_g - \alpha_f) \cdot c_z \end{aligned} \quad (1.19.)$$

sau $\alpha = A + B \cdot c_z$

Constantele A și B se determină experimental, măsurând unghiul de rotație la momentul inițial ($t=0$, când $\alpha = \alpha_0$ și $c_z = c_{0z}$) și la sfârșitul reacției ($t = \infty$, când $\alpha = \alpha_\infty$ și $c_z = 0$).

$$t = 0; \alpha_0 = A + B \cdot c_{0z} \quad \alpha_0 = \alpha_\infty + B \cdot c_{0z}$$

$$t = t; \alpha = A + B \cdot c_z$$

$$t = \infty; \alpha_\infty = A$$

$$A = \alpha_\infty \quad B = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{c_{0z}} \quad (1.20)$$

Înlocuind în relația (1.19) expresiile celor două constante (1.20.) se obține:

$$\alpha = \alpha_\infty + \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{c_{0z}} \cdot c_z \Rightarrow c_z \cdot \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{c_{0z}} = \alpha - \alpha_\infty \Rightarrow c_z = \frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} \cdot c_{0z} \quad (1.21.)$$

Astfel, cunoscând concentrația inițială a zaharozei și măsurând α, α_∞ și $\alpha = f(t)$ se poate determina concentrația zaharozei ca funcție de timp; respectiv datele necesare pentru construirea curbei cinetice $c_R = f(t)$, din care prin derivare grafică, se calculează vitezele de reacție.

Pentru reacții în fază gazoasă care se desfășoară în condiții de volum și temperatură constante, presiunea amestecului de reacție variază în timp dacă $\left(\sum v_i\right)_{gaze}$ este diferit de zero.

În acest caz, pentru obținerea curbei cinetice se poate folosi metoda manometrică, măsurându-se variația în timp a presiunii totale a sistemului. Trebuie să găsim relația între concentrația unui reactant (A) și presiunea totală a amestecului. Utilizăm ecuația de stare a amestecului în forma:

$$p = \sum c_i \cdot R \cdot T \quad (1.22.)$$

Volumul este constant, relația stoechiometrică are următoarea formă:

$$\frac{n_i - n_{0i}}{\nu_i} = \frac{n_A - n_{0A}}{\nu_A} \quad (1.23.)$$

sau

$$\frac{c_i - c_{0i}}{\nu_i} = \frac{c_A - c_{0A}}{\nu_A} \quad (1.24.)$$

Valoarea raportului nu se modifică dacă în membrul I se însumează toți componenții participanți la reacție:

$$\frac{\sum c_i - \sum c_{0i}}{\sum \nu_i} = \frac{c_A - c_{0A}}{\nu_A} \quad (1.25.)$$

Concentrația reactantului A are următoarea formă:

$$c_A = c_{0A} + \frac{\nu_A \cdot (\sum c_i - \sum c_{0i})}{\sum \nu_i} \quad (1.26.)$$

$\sum c_i$ și $\sum c_{0i}$ se pot exprima în funcție de presiunea totală (p) respectiv presiunea totală în momentul inițial (p_0) ținând cont de relația (1.22.).

$$\sum c_i = \frac{p}{R \cdot T} \quad \sum c_{0i} = \frac{p_0}{R \cdot T}$$

În aceste condiții relația (1.22.) poate fi scrisă și în forma:

$$c_A = c_{0A} + \frac{\nu_A \cdot (p - p_0)}{R \cdot T \cdot (\sum \nu_i)} \quad (1.27.) \text{ valabilă numai dacă } \sum \nu_i \neq 0.$$

Măsurându-se p_0 și $p=f(t)$ se obțin datele construirii curbei cinetice $c_A = f(t)$.

Pentru calcularea vitezei de reacție nu este nevoie să se calculeze neapărat valorile lui c_A funcție de timp, ci sunt suficiente doar datele experimentale primare $p = p(t)$. Dacă derivăm relația (1.27.) în raport cu timpul se obține:

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{\nu_A}{R \cdot T \cdot (\sum \nu_i)} \cdot \frac{dp}{dt} \quad (1.28.)$$

Derivata $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ la diverse momente ale reacției se obține prin

derivarea grafică a curbei $p = f(t)$, construită cu datele elementare primare.

Relațiile (1.27.) și (1.28.) sunt valabile și în cazul în care amestecul de reacție conține un gaz inert (care nu participă la reacție). Notând cu „a” concentrația gazului inert, ecuația de stare a amestecului se scrie:

$$p = \left(\sum c_i + a \right) \cdot R \cdot T \text{ la un moment arbitrar și}$$

$$p_0 = \left(\sum c_{0i} + a \right) \cdot R \cdot T \text{ pentru momentul inițial.}$$

$$\left(\sum c_i - \sum c_{0i} \right) = R \cdot T \cdot (p - p_0) \Rightarrow \text{expresia vitezei de reacție este aceeași (nu se modifică).}$$

Capitolul II. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție; energia de activare; Teorii asupra vitezei de reacție. Teoria ciocnirilor pentru reacții bimoleculare. Teoria complexului activat

II.I. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție

S-a constatat experimental faptul că viteza de reacție este puternic influențată de temperatură. Dependența de temperatură, uneori se exprimă prin coeficientul de temperatură $\alpha(T)$, care definește creșterea vitezei de reacție când temperatura crește cu 10°C.

$$\alpha(T) = \frac{r(T+10)}{r(T)} \quad (2.1.)$$

Deoarece influența temperaturii se manifestă numai asupra constantei de viteză, concentrațiile fiind independente de temperatură, relația (2.1.) devine:

$$\alpha(T) = \frac{k(T+10)}{k(T)} \quad (2.2.)$$

Pe baza a numeroase determinări experimentale Van't Hoff a arătat că pentru majoritatea reacțiilor α este doi sau trei; adică viteza de reacție se dublează sau se triplează când temperatura crește cu zece grade.

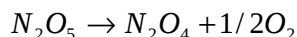
O relație empirică (mai generală) a propus Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-B/T} \quad (2.3.)$$

A, B, sunt constante caracteristice pentru o reacție dată.

Conform ecuației (2.3.) constanta vitezei de reacție crește exponențial cu temperatura și tinde exponențial către valoarea constantei A, atunci când temperatura tinde spre infinit (figura 2.1).

Exemplu: pentru reacția de descompunere a pentaoxidului de azot în fază gazoasă:



Comparând relația dată de ecuația Arrhenius (2.3) cu izocora de reacție a lui Van't Hoff s-a arătat că valoarea constantei B este data de următoarea relație:

$$B = E_a/R \quad (2.4.)$$

în care: R- constanta universală a gazelor și E_a -energia minimă pe care trebuie să o aibă moleculele reactanților pentru a putea trece în produse de

reacție și se numește **energie de activare**. Energia de activare poate fi interpretată ca o barieră de energie potențială care se opune desfășurării reacției chimice.

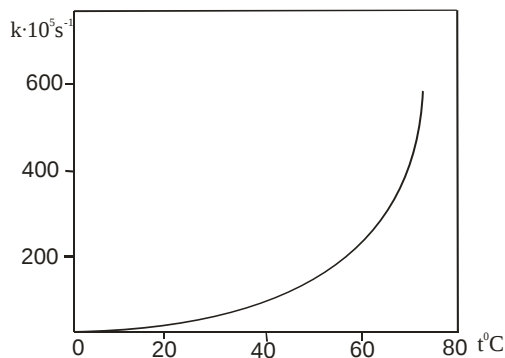


Fig. 2.1. Variația constantei de viteză cu temperatura

Factorul A este dependent de frecvența ciocnirilor intermoleculare și se numește factor de frecvență. Pentru majoritatea reacțiilor chimice A este independent de temperatură astfel încât relația (2.3.) devine:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (2.5.)$$

La unele reacții s-a constatat o ușoară dependență de temperatură.

Generalizând rezultatele experimentale obținute în această direcție Kassel a arătat că A se poate scrie în următoarea formă:

$$A = A_0 \cdot T^m \quad (2.6.)$$

unde m este un număr întreg sau fracționar, negativ, pozitiv sau zero. Ecuația (2.5.) capătă forma:

$$k = A_0 \cdot T^m \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (2.7.)$$

Ecuația lui Kassel (2.7.) se reduce la ecuația lui Arrhenius (2.5.), atunci când $m=0$, adică factorul de frecvență este independent de temperatură.

Pentru evaluarea energiei de activare liniarizăm ecuația (2.5.):

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (2.8.)$$

Reprezentând grafic $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ se obține o dreaptă (figura 2.2) cu tăietura în origine $\ln A$ și pantă $\operatorname{tg} \alpha = \frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = R \cdot \operatorname{tg}(180 - \alpha)$ (2.9.).

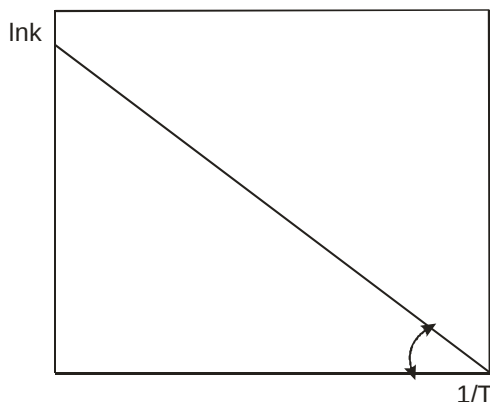


Fig. 2.2

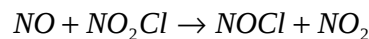
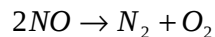
Pentru cazul în care m este diferit de zero:

$$\ln K = \ln A_0 + m \cdot \ln T - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (2.10)$$

Reprezentând grafic $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ se obține o curbă cu panta lină.

Abaterea de la liniaritate este extrem de mică, deoarece factorul preexponențial variază mult mai lent decât $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$.

Exemplu de reacții pentru care $A = A_0 \cdot T^m$.



Există și cazuri în care curba $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ se poate despărți în două segmente aproape liniare (figura 2.3.). Această comportare corespunde sistemelor chimice în care au loc două reacții concurente, cu energii de

activare diferite. (Atunci când același reactant poate conduce la produși de reacție diferiți dacă aceasta s-ar desfășura în mediu omogen sau eterogen).

Deoarece reacția omogenă are energie de activare mult mai mare, aceasta va fi favorizată de temperaturi înalte, în timp ce reacția eterogenă va fi favorizată de temperaturi joase.

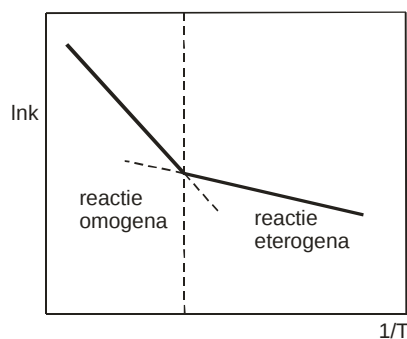
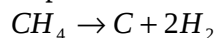


Fig. 2.3

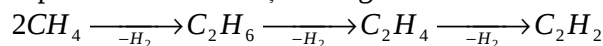
Exemplu: reacția de descompunere termică a metanului

- la temperaturi mici - eterogenă la perete



$$E_a = 2,55 \cdot 10^5 \text{ J / mol}$$

-la temperaturi mari –reacție omogenă



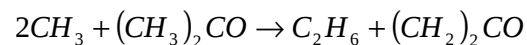
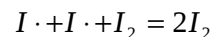
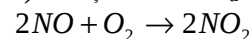
$$E_a = 3,64 \cdot 10^5 \text{ J / mol}$$

Sunt unele reacții pentru care dependența de temperatură a vitezei de reacție nu se poate descrie cu o ecuație de tip Arrhenius sau Kassel (figura 2.4).

a) Reacție care la o anumită temperatură își modifică mecanismul de reacție, decurgând după un mecanism de reacție în lanț.

b) reacții catalizate.

c) reacții la care $E_a < 0$



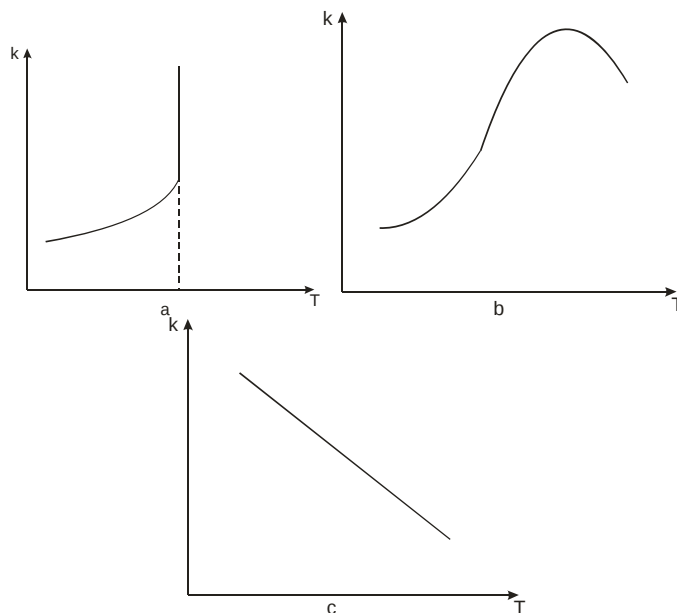


Fig. 2.4.

Există unele reacții – în special reacții de recombinare a radicalilor la care $E_a=0$; în acest caz viteza de reacție fiind independentă de temperatură.

Capitolul III. Ecuațiile cinetice formale pentru reacțiile unidirecționale de ordine întregi și fracționare (reacții de ordin zero, I, II, III și fracționare)

În categoria acestor reacții se includ în primul rând reacțiile elementare și în al doilea rând acele reacții care, deși decurg printr-un mecanism complex, au ca rezultat global transformarea unilaterală a reactanților în produse de reacție.

Prin, „cinetică formală” se înțelege analiza ecuațiilor cinetice corespunzătoare unor reacții elementare, diferind prin ordinul total de reacție.

III.1. Cinetica formală a reacțiilor de ordinul zero

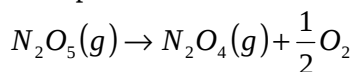
Pentru ca o reacție chimică să prezinte ordinul total zero trebuie ca viteza de reacție să fie independentă de concentrația reactanților. Ecuația cinetică diferențială are în acest caz următoarea formă:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k \quad (3.1)$$

Apariția ordinului de reacție zero se explică prin faptul că, de foarte multe ori, reacția chimică este însoțită de fenomene fizice, ca: adsorbția, difuzia, apariția de faze noi, absorbția luminii etc. Aceste procese fizice pot decurge cu viteză mult mai mică decât reacția propriu-zisă și determină viteza întregului proces.

În principiu, orice reacție se poate reduce la o reacție de ordinul zero dacă, printr-un procedeu oarecare, se menține constantă concentrația reactanților.

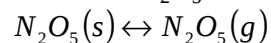
Exemplu:



Această reacție nu are loc în fază solidă, în timp ce în fază de vapori sau soluție decurge după o reacție de ordinul 1.

Dacă se menține constantă concentrația N_2O_5 în faza gaz, reacția se va desfășura după o cinetică de ordinul zero.

Menținerea constantei concentrației se poate realiza pe baza sublimării N_2O_5 .



Pentru a se obține o concentrație constantă a $N_2O_5(g)$, ar trebui să se lucreze la o temperatură la care viteza de sublimare este egală cu viteza de descompunere.

Dacă reacția s-ar desfășura în soluție, concentrația constantă s-ar putea realiza prin dizolvarea reactantului care are solubilitate limitată.

Un ordin zero aparent se poate realiza la reacțiile în care unul din reactanți are ordinul parțial zero. În acest caz dacă concentrațiile celorlalți reactanți se iau în mare exces față de reactantul cu ordin parțial zero, concentrația acestora rămâne practic constantă și reacția este aparent de ordinul zero.

Pentru obținerea ecuației curbei cinetice se integrează ecuația (3.1.) între limitele:

$t = 0 \dots \dots \dots c_{0A}$
 $t = t \dots \dots \dots c_A$

separăm variabilele și obținem:

$$-dc_A = k \cdot dt \Leftrightarrow -\int_{c_{0A}}^{c_A} dc_A = k \cdot \int_0^t dt$$

$$c_{0A} - c_A = k \cdot t \Rightarrow c_A = c_{0A} - k \cdot t \quad (3.2.)$$

Ecuția (3.2.) este curba cinetică pentru reactant. La reacțiile de ordinul zero, concentrația reactantului scade liniar cu timpul. Figura 3.1.

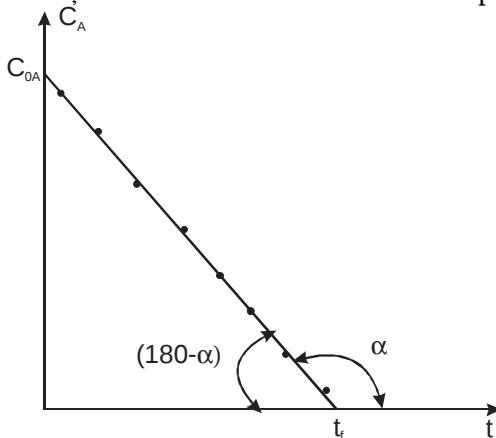


Fig. 3.1. Curba cinetică pentru reacții de ordin zero

Spre deosebire de ecuațiile de ordin superior, în cazul reacțiilor de ordinul zero, sfârșitul reacției se atinge după un timp finit (t_f), la care concentrația reactanților devine egală cu zero.

Această afirmație este valabilă doar în cazul în care reacția are loc pe suprafețe solide și se epuizează reactantul din faza gazoasă sau din soluție sau când se epuizează componentul al cărui ordin parțial de reacție este zero.

În cazul în care concentrația reactantului este menținută constantă în mod artificial, reacția nu se termină atâta timp cât nu încetează aportul de reactant din exterior.

Combinând relațiile (3.1.) și (3.2.) rezultă următoarea expresie pentru constanta de viteză:

$$k = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{c_{0A} - c_A}{t} = \operatorname{tg}(180 - \alpha) \quad (3.3.)$$

Este panta dreptei $c_A=f(t)$ luată cu semn schimbat (vezi figura 3.1.).

$$\langle k \rangle_{SI} = \frac{mol}{m^3 \cdot s}$$

Curent, în cinetica chimică se folosește noțiunea de timp de înjumătățire ($t_{1/2}$) ca o măsură a duratei de desfășurare a reacției. Timpul de înjumătățire reprezintă timpul după care concentrația reactantului se reduce la jumătate.

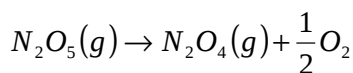
$$t = t_{1/2} \text{ și } c_A = c_{0A/2} \text{ din ecuația (3.2.) rezultă } t_{1/2} = \frac{c_{0A}}{2k} \quad (3.4.)$$

Se observă că timpul de înjumătățire pentru reacțiile de ordinul zero nu este o mărime caracteristică deoarece depinde de concentrația inițială a reactantului- care poate fi aleasă în mod arbitrar.

III.2. Cinetica formală a reacțiilor de ordin unu

O reacție este de ordinul unu, din punct de vedere cinetic, atunci când ecuația cinetică diferențială se poate scrie sub forma:

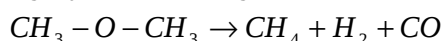
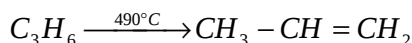
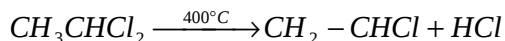
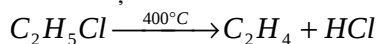
$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \quad (3.5.)$$



Exemplu: reacția de descompunere a pentaoxidului de azot în fază gazoasă sau în solvenți inerti, pentru care viteza de reacție este proporțională cu concentrația N_2O_5 la puterea întâi.

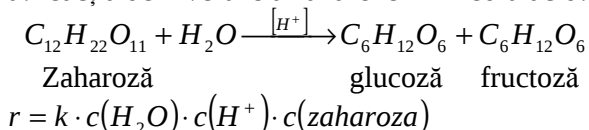
Această reacție a fost până în anul 1924, prima reacție de ordinul 1 descoperită.

Alte reacții de ordinul 1:



Există și reacții care prezintă ordinul unu aparent datorită faptului că unul din reactanți se găsește în sistem într-o cantitate mult mai mare decât celălalt și concentrația sa se poate considera practic constantă, incluzându-se în valoarea constantei de viteză.

Exemplu: reacția de invertire a zaharozei în mediu acid:



H^+ joacă rol de catalizator

$$\text{Notăm: } k' = k \cdot c(H_2O) \cdot c(H^+)$$

$$r = k' \cdot c(\text{zaharoza})$$

Integrăm relația (3.5.) între momentul inițial ($t = 0, c_A = c_{0A}$) și un moment arbitrar ($t = t, c_A = c_A$).

$$-\int_{c_{0A}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = k \cdot \int_0^t dt \Leftrightarrow \ln \frac{c_{0A}}{c_A} = k \cdot t \quad (3.6.)$$

Din relația (3.6.) se obține curba cinetică pentru reactant:

$$c_A = c_{0A} \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3.7.)$$

Concentrația reactantului scade exponențial cu timpul de reacție și atinge valoarea zero la $t = \infty$.

Pentru verificarea datelor experimentale și calcularea constantei de viteză se folosește forma liniarizată a ecuației cinetice integrate. (3.6.).

Dacă se reprezintă grafic $\ln \frac{c_{0A}}{c_A}$ și t , trebuie să se obțină o dreaptă care trece prin origine și a cărei pantă este egală cu constanta vitezei de reacție (figura 3.2).

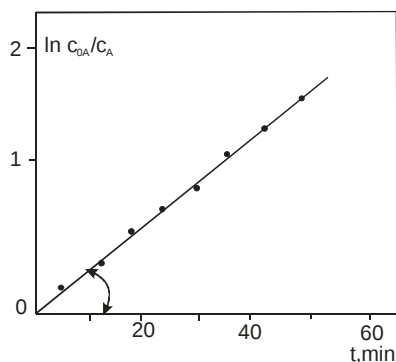
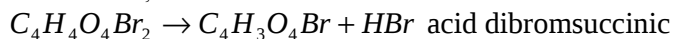


Fig. 3.2

Pentru reacția:



Deoarece de multe ori momentul inițial al reacției nu este precis determinat, devenind incertă valoarea concentrației inițiale (c_{0A}) se utilizează ecuația (3.6.) în următoarea formă:

$$\ln c_A = \ln c_{0A} - k \cdot t \quad (3.7.)$$

Se reprezintă grafic $\ln c_A = f(t)$ și se obține o dreaptă cu tăietura în origine $-\ln c_{0A}$ și pantă $\operatorname{tg} \beta = \frac{d \ln c_A}{dt} = -k$ (figura 3.3).

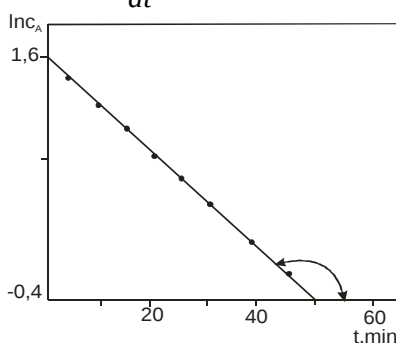


Fig. 3.3 Verificarea ordinului de reacție pentru reacția de dehidrobromurare a acidului dibromsuccinic.

S-a observat că pentru o reacție de ordinul 1, alegerea momentului inițial este arbitrară. Dacă la un moment t concentrația reactantului este c , iar la un alt moment arbitrar (t'_0) concentrația reactantului este c'_0 , ecuația se poate scrie:

$$c = c_0 \cdot e^{-kt}$$

$$c'_0 = c_0 \cdot e^{-kt'_0}$$

Împărțim membru cu membru și obținem:

$$\frac{c}{c'_0} = e^{k(t'_0 - t)}$$

sau

$$c = c'_0 \cdot e^{k(t'_0 - t)} = c'_0 \cdot e^{k \cdot t'} \quad \text{relațiile (3.9.)}$$

$$t' = (t'_0 - t)$$

Rezultă că în urma translării pe axa timpului forma ecuației cinetice nu se schimbă. Din punct de vedere experimental această libertate de alegere reprezintă un mare avantaj, deoarece poate fi eliminată perioada inițială, în care se stabilește regimul staționar de temperatură în mediul de reacție.

Expresia timpului de înjumătățire

$t = t_{1/2}$ și $c_A = c_{0A}/2$ din ecuația (3.6.) rezultă:

$$\ln \frac{c_{0A}}{\frac{c_{0A}}{2}} = k \cdot t_{1/2} \Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (3.10.)$$

Din relația (3.10.) rezultă că pentru reacții de ordinul unu timpul de înjumătățire nu depinde de concentrația inițială a reactantului, fiind dependent numai de constanta vitezei de reacție. Pentru o reacție de ordinul 1, timpul de înjumătățire este o mărime caracteristică, putând fi utilizat pentru compararea vitezelor diverselor reacții de ordinul unu. În acest sens $t_{1/2}$ este utilizat curent pentru aprecierea timpului de viață a izotopilor radioactivi, care se dezintegrează prin reacții nucleare de ordinul unu.

Timpul de înjumătățire poate fi evaluat și pe cale grafică utilizând curba cinetică pentru reactant. (Figura 3.4.)

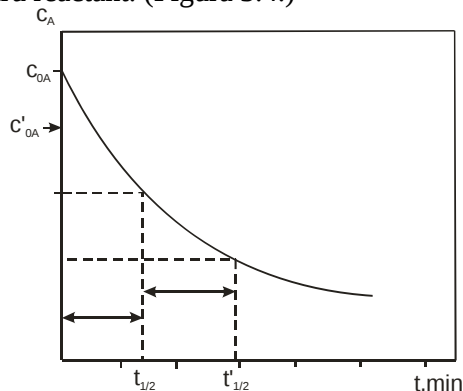


Fig. 3.4.

$$t_{1/2} = t'_{1/2}$$

Ecuația cinetică integrată (3.7.) poate fi transcrisă și în termeni de conversia reactantului (X_A).

$$c_A = \frac{n_A}{V}$$

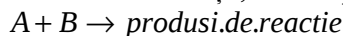
$$c_A = c_{0A} \cdot (1 - X_A)$$

$$X_A = 1 - \frac{c_A}{c_{0A}} \quad \text{se găsește} \quad X_A = 1 - e^{-k \cdot t} \quad (3.11.)$$

Conversia reactantului indică o creștere exponențială în timp.

III.3. Cinetica formală a reacțiilor ireversibile de ordinul doi

Există multe reacții, la care participă doi reactanți:

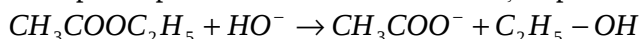


pentru care ecuația cinetică diferențială se poate scrie în forma:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B \quad (3.12.)$$

Reacția are ordinul total de reacție 2 și este de ordinul unu în raport cu reactantul A și tot de ordinul unu în raport cu reactantul B.

Exemplu: saponificarea unui ester în soluție apoasă alcalină:



Pentru a studia experimental această reacție soluțiile apoase de ester și NaOH sunt termostatate în vase separate. Când s-a atins echilibrul termic cele două soluții se amestecă și se începe cronometrarea timpului de reacție.

Concentrațiile inițiale ale reactanților se calculează ținând cont de concentrațiile inițiale ale soluțiilor și de diluarea reciprocă a acestora în procesul de amestecare.

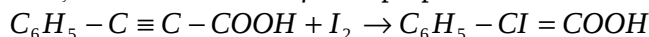
Din timp în timp, se extrag probe, în care reacția este înghețată prin efectul simultan al răcirii și consumului ionilor OH^- . Consumul ionilor hidroxil se face prin adăugarea în probă a unui volum de acid determinat de concentrație cunoscută. Prin titrarea excesului de acid, se poate calcula concentrația ionilor de OH^- din proba examinată, la timpul la care aceasta a fost extrasă.

Mersul reacției mai poate fi urmărit:

- măsurându-se conductivitatea electrică a mediului de reacție care scade datorită înlocuirii ionilor de HO^- (cu mobilitate mare cu ionii de CH_3COO^-).
- dilatometric-prin măsurarea creșterii de volum care are loc în timpul reacției sau
- calorimetric-prin măsurarea căldurii degajate în timpul reacției.

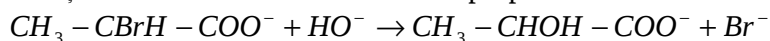
Alte reacții de ordinul 2:

- adiția iodului la acidul β -fenilpropionic

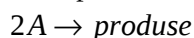
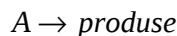


(mersul reacției poate fi urmărit fotocalorimetric sau prin titrarea iodului)

-reacția de hidroliză a acidului α -brompropionic



Există reacții la care participă un singur reactant:

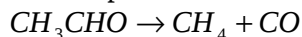


Pentru care ecuația cinetică diferențială indică o cinetică de ordinul doi:

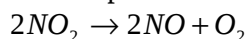
$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^2 \quad (3.13.)$$

În această categorie intră următoarele reacții:

-descompunerea aldehidei acetice în fază gazoasă, la $t > 500^\circ C$

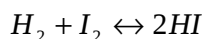


-descompunerea dioxidului de N_2



-dimerizarea ciclopentadienei în soluție sau în fază gazoasă

-sinteza acidului iodhidric:

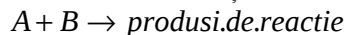


Aceste reacții sunt reversibile și de ordinul 2 în ambele sensuri. Dacă se pornește de la un amestec de hidrogen și vapori de iod, în momentele inițiale ale reacției concentrația acidului iodhidric este mică astfel încât reacția inversă este neglijabilă și procesul poate fi tratat ca o reacție unilaterală de ordinul doi-cel puțin în momentele inițiale.

O ecuație cinetică diferențială de tipul (3.13.) este valabilă și în cazul în care la reacție participă doi reactanți ai căror coeficienți stoechiometrici sunt egali, iar concentrațiile inițiale se iau identice.

Pentru a putea integra relația (3.12.) care are trei variabile c_A , c_B și t , este necesară o relație între c_A și c_B –pentru a reduce numărul de variabile.

Trebuie să ținem cont de stoechiometria ecuației



$\nu_A = \nu_B = 1 \Rightarrow dn_A = dn_B$ și dacă reacția se desfășoară la volum și temperatură constante prin împărțire la volum :

$$\Rightarrow dc_A = dc_B$$

$$t = 0, c_A = c_{0A}; c_B = c_{0B}$$

$$t = t, c_A = c_A; c_B = c_B$$

$$(c_{0A} - c_A) = (c_{0B} - c_B) \Rightarrow c_B = c_A - (c_{0A} - c_{0B}) \quad (3.14.)$$

Înlocuim în relația (3.12.) și separăm variabilele:

$$\frac{dc_A}{c_A \cdot [c_A - (c_{0A} - c_{0B})]} = -k \cdot dt \quad (3.15.)$$

$$\frac{1}{c_A \cdot [c_A - (c_{0A} - c_{0B})]} = -\frac{1}{(c_{0A} - c_{0B})} \cdot \left[\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_A - (c_{0A} - c_{0B})} \right]$$

$$\int_{c_{0A}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} - \int_{c_{0A}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A - (c_{0A} - c_{0B})} = k \cdot (c_{0A} - c_{0B}) \cdot \int_0^t dt$$

$$\ln c_A - \ln c_{0A} - \ln [c_A - (c_{0A} - c_{0B})] + \ln c_{0B} = k \cdot (c_{0A} - c_{0B}) \cdot t$$

$$\ln \frac{c_A}{c_B} = \ln \frac{c_{0A}}{c_{0B}} + k \cdot (c_{0A} - c_{0B}) \cdot t \quad (3.16.)$$

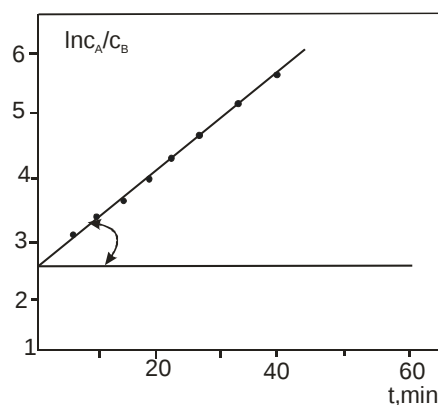


Fig. 3.5

-tăietura la origine $\ln \frac{c_{0A}}{c_{0B}}$

-panta $tg \alpha = k \cdot (c_{0A} - c_{0B})$

Pentru a se obține curbele cinetice pentru reactanți se transcrie ecuația (3.16.) în următoarea formă:

$$\frac{c_A}{c_B} \cdot \frac{c_{0B}}{c_{0A}} = e^{k(c_{0A}-c_{0B})t}$$

$$\frac{c_A \cdot c_{0B}}{[c_A - (c_{0A} - c_{0B})] \cdot c_{0A}} = \exp[k \cdot (c_{0A} - c_{0B}) \cdot t]$$

$$c_A \cdot c_{0B} - c_A \cdot c_{0A} \cdot \exp[k \cdot (c_{0A} - c_{0B})] = -(c_{0A} - c_{0B}) \cdot c_{0A} \cdot \exp[k \cdot (c_{0A} - c_{0B})]$$

$$c_A = \frac{(c_{0A} - c_{0B}) \cdot e^{k(c_{0A}-c_{0B})t}}{e^{k(c_{0A}-c_{0B})t} - c_{0B}/c_{0A}} \quad (3.17.)$$

$$t = 0, c_A = c_{0A}$$

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

Curba cinetică pentru reactantul A tinde asimptotic spre valoarea $c_{0A} - c_{0B}$, iar concentrația pentru reactantul B tinde asimptotic către zero.

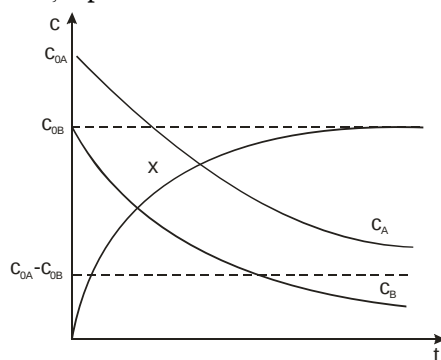


Fig. 3.6.

Produsul de reacție este dat de curba cinetică $x = f(t)$.

Integrarea ecuației (3.12.) se poate face și altfel: înlocuind cele două variabile c_A și c_B cu una singură x , ce reprezintă numărul de moli dintr-un reactant care s-a transformat în unitatea de volum până la un moment arbitrar t .

$$c_A = (c_{0A} - X) \quad \text{și} \quad c_B = c_{0B} - X$$

$$dc_A = -dX \Rightarrow \frac{dX}{dt} = k \cdot (c_{0A} - X) \cdot (c_{0B} - X)$$

$$\begin{aligned}
\frac{dX}{(c_{0A} - X) \cdot (c_{0B} - X)} &= K \cdot dt \\
\frac{1}{(c_{0A} - X) \cdot (c_{0B} - X)} &= \frac{A}{c_{0A} - X} + \frac{B}{c_{0B} - X} \\
&\quad - X \cdot (A + B) = 0 \\
A \cdot c_{0B} + B \cdot c_{0A} &= 1 \quad A + B = 0 \Rightarrow \\
&\quad A = -B \\
-B \cdot c_{0B} + B \cdot c_{0A} &= 1 \\
B \cdot (c_{0A} - c_{0B}) &= 1 \Rightarrow B = \frac{1}{c_{0A} - c_{0B}} \\
\frac{1}{(c_{0A} - X) \cdot (c_{0B} - X)} &= -\frac{1}{(c_{0A} - c_{0B})} \cdot \left[\frac{1}{(c_{0A} - X)} - \frac{1}{(c_{0B} - X)} \right] \\
\frac{dX}{c_{0A} - X} - \frac{dX}{c_{0B} - X} &= -k \cdot (c_{0A} - c_{0B}) \cdot dt \\
\ln \frac{c_{0A} - X}{c_{0B} - X} &= \ln \frac{c_{0A}}{c_{0B}} + k \cdot (c_{0A} - c_{0B}) \cdot t \quad (3.18.) \\
\frac{c_{0A} - X}{c_{0B} - X} \cdot \frac{c_{0B}}{c_{0A}} &= \exp[k \cdot (c_{0A} - c_{0B}) \cdot t] \\
c_{0A} \cdot c_{0B} - c_{0B} \cdot X &= c_{0A} \cdot c_{0B} \cdot \exp[k \cdot (c_{0A} - c_{0B}) \cdot t] - c_{0A} \cdot X \cdot \exp([k \cdot (c_{0A} - c_{0B}) \cdot t]) \\
X &= \frac{c_{0A} \cdot c_{0B} \cdot [\exp([k \cdot (c_{0A} - c_{0B}) \cdot t]) - 1]}{c_{0A} \cdot [\exp([k \cdot (c_{0A} - c_{0B}) \cdot t]) - \frac{c_{0B}}{c_{0A}}]} \\
X = c_p &= \frac{c_{0B} \cdot [e^{k \cdot (c_{0A} - c_{0B}) \cdot t} - 1]}{e^{k \cdot (c_{0A} - c_{0B}) \cdot t} - \frac{c_{0B}}{c_{0A}}} \quad (3.19.)
\end{aligned}$$

Conform ecuației (3.19.) concentrația produsului crește exponențial în timp și tinde asimptotic spre valoarea limită c_{0B} (când reactantul A este luat în exces).

$$[k] = \text{concentrație}^{-1} \cdot \text{timp}^{-1}$$

$$[k]_{SI} = m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

conform ecuației (3.16.)

Ecuațiile (3.16.) și (3.18.) nu au sens atunci când $c_{0A} = c_{0B}$ deoarece toți termenii se anulează și nu este valabilă nici identitatea de descompunere a expresiei:

$$\frac{1}{c_A \cdot [c_A - (c_{0A} - c_{0B})]} \text{ sau } \frac{1}{c_A \cdot c_B}.$$

În acest caz deoarece $c_{0A} = c_{0B}$ și $v_A = v_B \Rightarrow$ în orice moment al reacției $c_A = c_B$ și ecuația se reduce la forma (3.13.).

$$\frac{dc_A}{dt} = -k \cdot c_A^2 \text{ pentru } t=0 \quad c_A = c_{0A}.$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{0A}} = k \cdot t \quad (3.20.)$$

Verificarea ordinului de reacție pentru evaluarea constantei de viteză pentru reacția de adiție a iodului la acidul β -fenilpropionic.

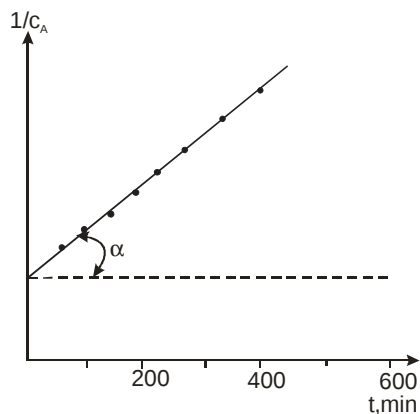


Fig. 3.7

$$c_A = \frac{c_{0A}}{(1 + c_{0A} \cdot k \cdot t)} \quad (3.21.) \text{ ecuația curbei cinetice pentru un reactant.}$$

Pentru un produs de reacție:

$$X = \frac{c_{0A} - c_A}{c_{0A}} = \frac{k \cdot t}{1 + c_{0A} \cdot k \cdot t} \quad (3.22.)$$

$$X = \frac{c_{0A} - \frac{c_{0A}}{1 + c_{0A} \cdot k \cdot t}}{c_{0A}} = \frac{c_{0A} \cdot [1 + c_{0A} \cdot k \cdot t - 1]}{c_{0A} \cdot [1 + c_{0A} \cdot k \cdot t]}$$

$$X = \frac{c_{0A} \cdot k \cdot t}{1 + c_{0A} \cdot k \cdot t}$$

III.4. Cinetica formală a reacțiilor unilaterale de ordinul trei

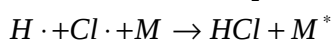
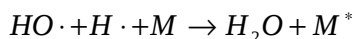
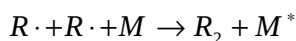
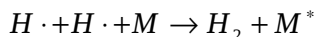
Numărul reacțiilor elementare de ordinul trei este extrem de mic, deoarece șocurile intermoleculare sunt ele însele extrem de rare.

Exemplu:



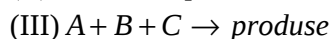
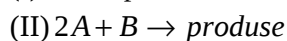
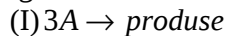
- reacții de ordinul trei care sunt trepte intermediare în procese mai complexe.

M- moleculă neutră sau uneori peretele vasului



Aceste reacții prezintă energie de activare extrem de mică. Molecula inertă sau peretele vasului preia energia eliberată în procesul de recombinare, pentru stabilizarea moleculei formate.

Reacțiile chimice de ordinul trei se pot exprima prin următoarele scheme generale:



Reacțiile de tipul (I) nu se întâlnesc în practică, dar la această formă pot fi aduse cele de tipul III la care se iau egale concentrațiile inițiale ale reactanților ($c_{A0} = c_{B0} = c_{C0}$).

Considerăm constante volumul și temperatura și notăm cu X- numărul de moli dintr-un reactant transformat în unitatea de volum la un

moment arbitrar. Ecuațiile cinetice diferențiale pentru cele trei tipuri de reacții se pot scrie:

$$\frac{dX}{dt} = K \cdot (c_{0A} - X)^3 \quad (3.23.)$$

$$\frac{dX}{dt} = K \cdot (c_{0A} - 2X)^2 \cdot (c_{0B} - X) \quad (3.24.)$$

$$\frac{dX}{dt} = K \cdot (c_{0A} - X) \cdot (c_{0B} - X) \cdot (c_{0C} - X) \quad (3.25.)$$

Integrarea limitată a ecuației (3.23) conduce la următoarea relație:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{(c_{0A} - X)^3} &= K \cdot dt \\ c_{0A} - X &= y \\ -dX &= dy \\ X = 0 &\Rightarrow y = c_{0A} \\ -\frac{dy}{y^3} &= K \cdot dt \\ -\int y^{-3} dy &= K \cdot dt \\ \frac{1}{2} \cdot y^{-2} \cdot \int_{c_{0A}}^{c_{0A}-X} &= K \cdot dt /_0^t \\ \frac{1}{(c_{0A} - X)^2} - \frac{1}{c_{0A}^2} &= 2 \cdot K \cdot t \\ \frac{1}{(c_{0A} - X)^2} &= \frac{1}{c_{0A}^2} + 2 \cdot k \cdot t \end{aligned} \quad (3.26.)$$

Se reprezintă grafic: $\frac{1}{(c_{0A} - X)^2} = f(t).$

$$\begin{aligned} c_A &= c_{0A} - X \\ c_A &= \frac{c_{0A}}{\sqrt{1 + 2 \cdot c_{0A}^2 \cdot k \cdot t}} \end{aligned} \quad (3.27.)$$

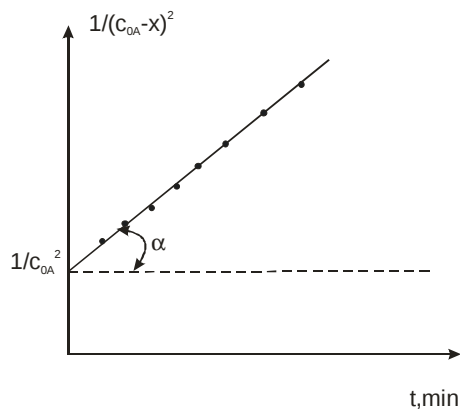


Fig. 3.8

Se observă o dependență complexă a concentrației de timp.
Integrarea limitată a ecuației (3.24.) conduce la:

$$\frac{dX}{(c_{0A} - 2X)^2 \cdot (c_{0B} - X)} = k \cdot dt$$

$$\frac{1}{(c_{0A} - 2X)^2 \cdot (c_{0B} - X)} = \frac{A}{(c_{0A} - X)} + \frac{B}{(c_{0A} - 2X)} + \frac{C}{(c_{0B} - X)}$$

$$\frac{2X \cdot (c_{0A} - 2c_{0B})}{c_{0A} \cdot (c_{0A} - 2X)} + \ln \frac{c_{0B} \cdot (c_{0A} - 2X)}{c_{0A} \cdot (c_{0B} - X)} = K \cdot (c_{0A} - 2c_{0B})^2 \cdot t$$

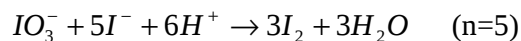
Integrarea limitată a ecuației (3.25.) conduce la soluția:

$$\ln \left[\left(\frac{c_{0A} - X}{c_{0A}} \right)^{(c_{0B} - c_{0C})} \cdot \left(\frac{c_{0B} - X}{c_{0B}} \right)^{(c_{0A} - c_{0C})} \cdot \left(\frac{c_{0C} - X}{c_{0C}} \right)^{(c_{0A} - c_{0B})} \right] =$$

$$= k \cdot (c_{0A} - X) \cdot (c_{0B} - X) \cdot (c_{0C} - X) \cdot t$$

III.5. Reacții de ordin superior și fracționar

Exemplu:



Aceste reacții se desfășoară după un mecanism complex care nu este încă, pe deplin lămurit. Ecuația cinetică diferențială generalizată are următoarea formă:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^n \quad (3.28.)$$

n-întreg sau fracționar

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^n} = k \cdot \int_0^t dt \quad (3.29)$$

$$\frac{1}{n-1} \cdot \left[\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right] = k \cdot t \quad (3.30)$$

$$\langle k \rangle = (\text{concentrație})^{-(n-1)} \cdot (\text{timp})^{-1}$$

$$\langle k \rangle_{SI} = \text{mol}^{-(n-1)} \cdot \text{m}^{3(n-1)} \cdot \text{s}^{-1}$$

Capitolul IV. Metode de determinare a ordinului de reacție

Una din condițiile esențiale pentru interpretarea rezultatelor experimentale este cunoașterea ordinelor parțiale de reacție și a ordinului global. Principalele metode sunt: metodele integrale, cele diferențiale și metodele bazate pe determinarea timpilor de reacție parțială.

A. Metode integrale

Se bazează pe utilizarea ecuațiilor cinetice integrate de tipul:

$$k = \frac{1}{t} \cdot (c_{0A} - c_A) \text{ pentru ordin zero;}$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_{0A}}{c_A} \text{ pentru ordin unu;}$$

$$k = \frac{1}{t \cdot (c_{0A} - c_{0B})} \cdot \ln \frac{c_{0B} \cdot c_A}{c_{0A} \cdot c_B} \text{ etc.}$$

Presupunându-se diverse ordine de reacție, se verifică dacă datele experimentale $c=c(t)$, satisfac ecuațiile cinetice integrate.

1) Varianta numerică

Se calculează constanta de viteză pentru fiecare pereche de valori experimentale (concentrație, timp), utilizând ecuațiile cinetice integrate corespunzătoare diverselor ordine de reacție. Ecuația cu care se obțin valori constante pentru k (la care toate perechile de valori concentrație-timp, se consideră că satisfac datele experimentale; reacția având ordinul dat de ecuația respectivă.

2) Varianta grafică

Se folosesc ecuațiile cinetice integrate în forma :

$$c_A = c_{0A} - k \cdot t \quad \text{pentru } n=0,$$

$$\ln c_A = \ln c_{A0} - k \cdot t \quad \text{pentru } n=1; \text{ etc.})$$

Se recurge tot la încercări pentru găsirea ecuației care satisface cel mai bine datele experimentale.

3) Metoda parametrilor adimensionali (metoda Powell)

$$\frac{1}{n-1} \cdot \left[\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{0A}^{n-1}} \right] = k \cdot t$$

Această relație o putem transcrie astfel:

$$\left(\frac{c_{0A}}{c_A} \right)^{n-1} - 1 = (n-1) \cdot k \cdot c_{0A}^{n-1} \cdot t$$

Notăm:

$$\alpha = \frac{c_{0A}}{c_A} \quad \text{și} \quad \tau = k \cdot c_{0A}^{n-1} \cdot t$$

$$\alpha^{n-1} - 1 = (n-1) \cdot \tau \quad \text{-ecuația cinetică integrată sub forma parametrilor reduși}$$

Această ecuație este valabilă pentru orice ordin de reacție.

Exemplu: pentru o reacție de ordinul unu: $\ln \alpha = -\tau$.

Pentru fiecare ordin de reacție există o dependență univocă între α și τ .

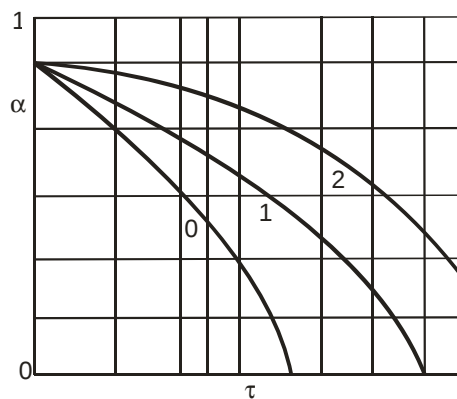


Fig. 4.1 Diagrama Powell $\alpha = f(\lg \tau)$

În practică se reprezintă de multe ori $\lg t$ în loc de τ deoarece τ nu se poate determina experimental (pentru că îl conține pe n și constanta de viteză k , pe care nu le cunoaștem).

$$\lg \tau = \lg t + \lg(k \cdot c_{0A}^{n-1})$$

Pentru o reacție dată ($k \cdot c_{0A}^{n-1}$) este constant

$\lg \tau = \lg t + \text{const} \Rightarrow$ curba $\alpha = f(\lg t)$ este deplasată față de curba $\alpha = f(\lg \tau)$ cu valoarea constantă $\lg(k \cdot c_{0A}^{n-1})$.

B. Metode diferențiale

Se utilizează ecuația cinetică diferențială $r = k \cdot c_A^n$. Viteza de reacție la diferite momente se determină prin derivarea grafică a curbei cinetice $c_A = f(t)$ sau înlocuind panta tangentei la curbă prin panta secantei dusă prin două puncte adiacente.

1) Metoda diferențială Van't Hoff- se utilizează ecuația cinetică diferențială pentru o reacție de tipul $\vartheta_A \cdot A \rightarrow \text{produse}$, sau pentru reacții la care participă mai mulți reactanți.

$r = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^n$ se liniarizează această ecuație:

$$\ln r = \ln k + n \cdot \ln c_A$$

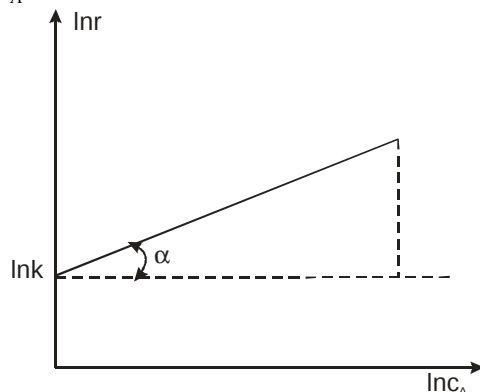


Fig. 4.2.

$$n = \frac{d \ln r}{d \ln c_A} = \operatorname{tg} \alpha$$

Valorile vitezei de reacție pentru diverse valori ale concentrației reactantului se pot calcula prin derivarea grafică a curbei $c_A = f(t)$.

Această metodă nu poate fi aplicată în cazul în care viteza de reacție depinde de concentrația mai multor reactanți, iar coeficienții stoechiometrici ai acestora nu sunt egali $\nu_A \neq \nu_B$ și $\nu_A \neq \nu_C$. În aceste cazuri se recomandă utilizarea metodei integrale sau metoda izolării.

2) Metoda vitezelor inițiale- constă în determinarea vitezei de reacție în momentele inițiale, pentru o serie de sisteme pentru care concentrația reactantului este diferită.

$$\ln r_0 = \ln k + n \cdot \ln c_{0A}$$

r_0 -viteza inițială de reacție,

c_{0A} -concentrația inițială a reactantului.

Panta dreptei $\ln r_0 = f(\ln c_{0A})$ este chiar ordinul de reacție. Vitezele de reacție se determină din panta tangentelor la curbele cinetice în momentul inițial $t=0$, plecându-se de la soluții cu diverse concentrații inițiale ale reactantului.

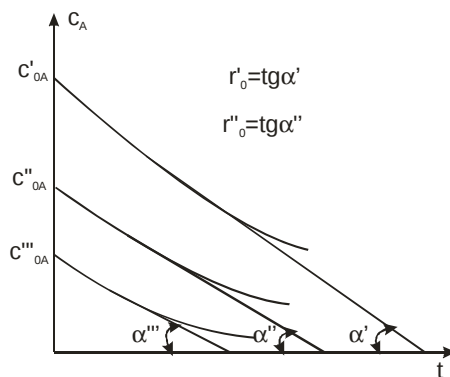


Fig. 4.3

Pentru determinarea lui r_{0A} sunt suficiente 3-4 valori (concentrație-timp).

Pentru determinarea vitezei inițiale este suficient uneori să se determine concentrația reactantului numai după un interval scurt de la începutul reacției când se poate înlocui: $\frac{dc_A}{dt}$ cu $\frac{\Delta c_A}{\Delta t}$.

$$r_0 = -\left(\frac{dc_A}{dt}\right)_{t=0} = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = \frac{c_{0A} - c_A}{t}$$

Acest mod de lucru simplifică mult determinările experimentale întrucât se pot face determinări simultane la mai multe amestecuri de reacție, în care se modifică doar c_{0A} .

3) Metoda izolării (Ostwald)

Se utilizează în cazul în care la reacție participă mai mulți reactanți.

Utilizând succesiv fiecare din componenții reacției în cantitate foarte mică, în comparație cu cantitățile din ceilalți reactanți, scăderea concentrației acestuia va fi mult mai mare decât a celor luați în exces- care se pot considera aproximativ constante. Astfel viteza de reacție depinde numai de concentrația reactantului considerat, iar măsurătorile oferă ordinul parțial de reacție în raport cu acest reactant. Se procedează asemănător și cu ceilalți reactanți.

Metoda este aplicabilă numai dacă în condițiile impuse nu se modifică ordinul de reacție.

C. Metoda timpilor de fracționare

Se determină experimental timpul în care concentrația reactantului scade în raportul $\frac{1}{p}$. Acest timp se notează $t_{1/p}$ pentru o reacție de ordinul n :

$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^n$, care integrată, capătă forma:

$$\frac{1}{(n-1) \cdot c_{0A}^{n-1}} \cdot \left[\left(\frac{c_{0A}}{c_A} \right)^{n-1} - 1 \right] = k \cdot t$$

$$t = t_{1/p} \text{ și } c_A = \frac{c_{0A}}{p} \Leftrightarrow t_{1/p} = \frac{p^{n-1} - 1}{k \cdot (n-1) \cdot c_{0A}^{n-1}} \text{ sau } t_{1/p} = \frac{const}{c_{0A}^{n-1}}$$

$$\ln t_{1/p} = const - (n-1) \cdot \ln c_{0A}$$

Reprezentând grafic $\ln t_{1/p}$ și $\ln c_{0A}$ se obține o dreaptă de pantă $-(n-1)$.

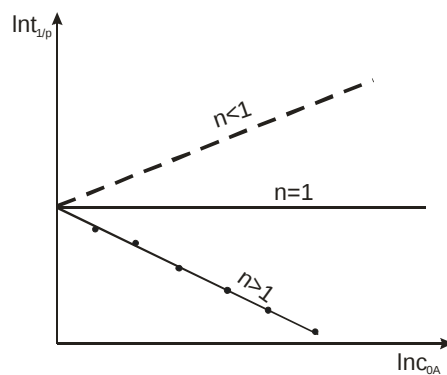


Fig. 4.4.

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k \cdot (n-1) \cdot c_{0A}^{n-1}} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{const}{c_{0A}^{n-1}}$$

În variantă numerică sunt suficiente doar două valori ale timpului de înjumătățire-corespunzătoare la două concentrații inițiale:

$$\frac{t''_{1/2}}{t'_{1/2}} = \left(\frac{c'_{0A}}{c''_{0A}} \right)^{n-1} \quad \text{prin logaritmare}$$

$$n = 1 + \frac{\ln(t'_{1/2} / t''_{1/2})}{\ln(c''_{0A} / c'_{0A})}$$

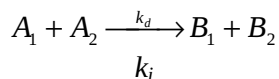
Pentru o reacție de ordinul 1 $t_{1/2} = \ln \frac{2}{k}$. Reacțiile de ordinul 1 se recunosc imediat, având $t_{1/2}$ independent de concentrația inițială a reactantului.

Metoda timpului de fracționare este eficientă în special în cazul reacțiilor lente.

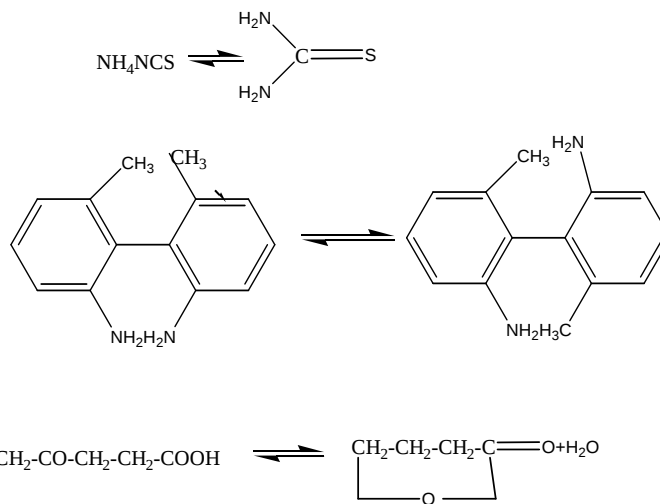
Capitolul V. Cinetica formală a reacțiilor complexe reversibile, paralele, succesive

V.1 Reacții reversibile

Din punct de vedere cinetic reacțiile reversibile (sau de echilibru) pot avea loc în ambele sensuri față de modul cum este scrisă ecuația stoechiometrică:



Ordinul de reacție în cele două sensuri poate fi același sau diferit. Reacții de ordinul unu în ambele sensuri sunt de exemplu, reacțiile de izomerizare sau de transpoziție moleculară.
Exemplu:



Exemplu de ecuații reversibile de ordinul 2:



a) Reacții reversibile de ordinul unu



Considerăm că reacția are loc la volum constant, concentrațiile inițiale ale reactanților sunt c_{0A} și c_{0B} , iar numărul de moli transformați în unitatea de volum este x . Ecuația cinetică diferențială are următoarea formă:

$$\frac{dx}{dt} = K_d \cdot (c_{0A} - x) - K_i \cdot (c_{0B} + x) \quad (5.1.)$$

$$\frac{dx}{dt} = K_d \cdot c_{0A} - K_d \cdot x - K_i \cdot c_{0B} - K_i \cdot x$$

$$\frac{dx}{dt} = K_d \cdot c_{0A} - K_i \cdot c_{0B} - (K_i + K_d) \cdot x$$

Pentru a integra mai ușor ecuația (5.1.) o putem scrie și în următoarea formă:

$$\frac{1}{K_i + K_d} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{K_d \cdot c_{0A} - K_i \cdot c_{0B}}{K_i + K_d} - x \quad (5.2.)$$

Reacția fiind reversibilă rezultă că după un timp oarecare ($t \rightarrow \infty$) se atinge echilibrul chimic, când viteza de reacție în sens direct este egală cu

viteza reacției inverse. În această situație, viteza totală de reacție este zero, iar cantitatea de reactant transformată în unitatea de volum este X_e .

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_e = 0 \Rightarrow K_d \cdot (c_{0A} - x_e) - K_i \cdot (c_{0B} + x_e) = 0$$

$$x_e = \frac{K_d \cdot c_{0A} - K_i \cdot c_{0B}}{K_i + K_d} \quad (5.3.)$$

Dacă comparăm relațiile (5.2.) și (5.3.) ecuația cinetică diferențială capătă forma:

$$\frac{1}{(K_i + K_d)} \cdot \frac{dx}{dt} = x_e - x \Leftrightarrow \int_0^x \frac{dx}{x_e - x} = \int_0^t (K_i + K_d) \cdot dt$$

$$t = 0 \Rightarrow x = 0$$

$$t \rightarrow x$$

$$\ln \frac{x_e - x}{x_e} = -(K_i + K_d) \cdot t \quad \text{sau} \quad \ln \frac{x_e}{x_e - x} = (K_d + K_i) \cdot t \quad (5.4.)$$

$$\frac{x_e - x}{x_e} = e^{-(K_d + K_i)t}$$

$$1 - \frac{x}{x_e} = e^{-(K_d + K_i)t} \Rightarrow x = x_e \cdot (1 - e^{-(K_d + K_i)t}) \quad (5.5.)$$

Conform ecuației (5.5.) numărul de moli de reactant transformat în unitatea de volum crește exponențial cu timpul de reacție. Curbele cinetice pentru reactant și produsul de reacție vor avea următoarea formă:

$$c_A = c_{0A} - x = c_{0A} - x_e \cdot (1 - e^{-(K_d + K_i)t})$$

$$c_B = c_{0B} + x = c_{0B} + x_e \cdot (1 - e^{-(K_d + K_i)t}) \quad (5.6.)$$

Curbele exponențiale date de ecuația (5.6.) sunt prezentate în următoarea figură.

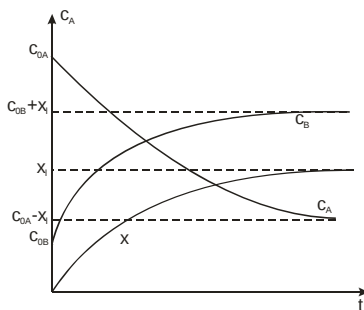


Fig. 5.1

Curbele cinetice pentru reactant și produsul de reacție tind asimptotic către $c_{0A} - x_e$, respectiv $c_{0B} + x_e$. Curba de variație a lui x tinde asimptotic către x_e . Pentru calcularea constantelor K_d și K_i este necesară cunoașterea numărului de moli de reactant transformați la echilibru x_e .

Dacă timpul de atingere a stării de echilibru este suficient de mic x_e s-ar putea determina extrapolând curba $x = x(t)$ la $t \rightarrow \infty$.

O metodă mai precisă de determinare a lui x_e se bazează pe faptul că la echilibru viteza totală de reacție este zero. Se construiește graficul $x = x(t)$ (cu suficientă precizie, atunci derivata $\left(\frac{dx}{dt}\right) = r$, pentru diverse valori ale lui x se poate evalua prin derivare grafică.

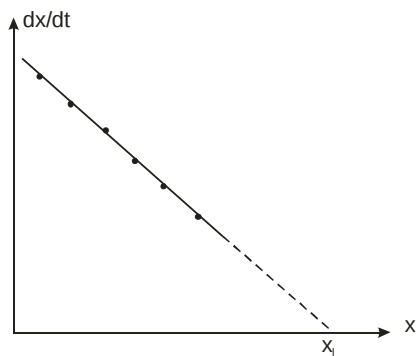


Fig. 5.2

$$\frac{dx}{dt} = f(x)$$

$$\frac{dx}{dt} = 0 \Rightarrow x_e$$

Se reprezintă grafic datele experimentale $\ln \frac{x_e}{x_e - x}$ funcție de t ; conform ecuației (5.4). Din panta dreptei se obține suma constantelor de viteză.

$$K_d + K_i = \operatorname{tg} \beta = a$$

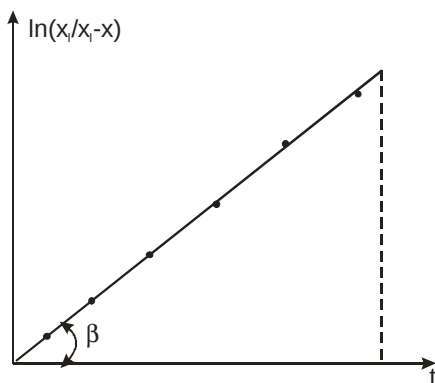


Fig.5.3

Pentru a calcula K_i și K_d mai avem nevoie de o relație care rezultă din condiția de echilibru:

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad \text{din relația 5.3.}$$

$$K_d \cdot (c_{0A} - x_e) = K_i \cdot (c_{0B} + x_e)$$

$$\frac{K_d}{K_i} = \frac{c_{0B} + x_e}{c_{0A} - x_e} \quad (5.7.)$$

Definiția constantei de viteză în termeni de concentrație este următoarea:

$$K_e = \left(\prod c_i^{\nu_i} \right)_{ech} = \frac{c_{0B} + x_e}{c_{0A} - x_e} \quad (5.8.)$$

$$\text{Comparând (5.8.) cu (5.7.)} \Rightarrow K_e = \frac{K_d}{K_i} \quad (5.9.)$$

$$K_d + K_i = a \Rightarrow K_d = a - K_i$$

$$K_e = \frac{K_d}{K_i} \Rightarrow K_d = K_i \cdot K_e \quad (5.10.)$$

$$\Rightarrow K_e \cdot K_i = a - K_i \Rightarrow K_i \cdot (1 + K_e) = a$$

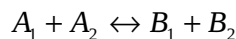
$$\Rightarrow K_i = \frac{a}{1 + K_e} \quad (5.11.)$$

$$K_d = \frac{K_e \cdot a}{K_e + 1}$$

Constanta de echilibru se poate calcula cu relația (5.8.) folosind x_e sau din date calorice conform relațiilor termodinamice generale. Din relația (5.3.) în care înlocuim $K_d = K_i \cdot K_e$ se obține:

$$X_e = \frac{K_e \cdot c_{0A} - c_{0B}}{(1 + K_e)} \quad (5.12.)$$

b) Reacții reversibile de ordinul doi în ambele sensuri



Pe baza ecuației stoechiometrice se poate întocmi bilanțul de materiale:

	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
t=0	a ₁	a ₂	b ₁	b ₂
t	(a ₁ -x)	(a ₂ -x)	(b ₁ +x)	(b ₂ +x)

a₁, a₂, b₁, b₂ sunt concentrațiile inițiale ale participanților la reacție.

x-numărul de moli de reactant transformați în unitatea de volum până la timpul arbitrar t.

Ecuația cinetică diferențială are următoarea formă:

$$\frac{dx}{dt} = K_d \cdot (a_1 - x) \cdot (a_2 - x) - K_i \cdot (b_1 + x) \cdot (b_2 + x) \quad (5.13.)$$

La echilibru $t \rightarrow \infty$ și viteza totală este zero iar $x = x_e$

$$\frac{K_d}{K_i} = \frac{(b_1 + x_e) \cdot (b_2 + x_e)}{(a_1 - x_e) \cdot (a_2 - x_e)} = K_e \quad (5.14.)$$

Din (5.14.) se obține $K_d = K_e \cdot K_i$ și înlocuim în ecuația (5.13).

$$\frac{dx}{dt} = K_e \cdot K_i \cdot a_1 \cdot a_2 - K_e \cdot K_i \cdot x \cdot a_1 - K_e \cdot K_i \cdot x \cdot a_2 + K_e \cdot K_i \cdot x^2 -$$

$$- K_i \cdot b_1 \cdot b_2 - K_i \cdot b_1 \cdot x - K_i \cdot b_2 \cdot x - K_i \cdot x^2$$

$$\frac{dx}{dt} = K_i \cdot [(K_e - 1) \cdot x^2 - (K_e \cdot (a_1 + a_2) + (b_1 + b_2) \cdot x) + K_e \cdot a_1 \cdot a_2 - b_1 \cdot b_2]$$

(5.15.)

Împărțind relația (5.15.) prin $k_i \cdot (K_e - 1)$ se obține:

$$\frac{1}{k_i \cdot (K_e - 1)} \cdot \frac{dx}{dt} = x^2 - \frac{K_e \cdot (a_1 + a_2) + (b_1 + b_2)}{(K_e - 1)} \cdot x + \frac{K_e \cdot a_1 \cdot a_2 - b_1 \cdot b_2}{(K_e - 1)}$$

$$\frac{1}{k_i \cdot (K_e - 1)} \cdot \frac{dx}{dt} = x^2 - M \cdot x + N \Rightarrow \frac{dx}{x^2 - M \cdot x + N} = k_i \cdot \left(\frac{k_d}{k_i} - 1 \right) \cdot dt$$

(5.16.)

$$\frac{1}{x^2 - M \cdot x + N} = \frac{1}{(x - x_e') \cdot (x - x_e'')} = \frac{A}{x - x_e'} + \frac{B}{x - x_e''}$$

x_e', x_e'' sunt soluții ale ecuației $x^2 - M \cdot x + N$

$$A \cdot x - A \cdot x_e'' + B \cdot x - B \cdot x_e' = 1$$

$$A + B = 0$$

$$A = -B$$

$$-A \cdot x_e'' - B \cdot x_e' = 1$$

$$B \cdot x_e'' - B \cdot x_e' = 1$$

$$B = \frac{1}{x_e'' - x_e'} \quad A = \frac{1}{x_e' - x_e''}$$

$$\frac{1}{x^2 - M \cdot x + N} = \frac{1}{x_e' - x_e''} \cdot \left[\frac{1}{x - x_e'} - \frac{1}{x - x_e''} \right]$$

$$\int_0^x \frac{dx}{x - x_e'} - \int_0^x \frac{dx}{x - x_e''} = (k_d - k_i) \cdot (x_e' - x_e'') \cdot \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{x - x_e'}{x - x_e''} = \ln \frac{x_e'}{x_e''} + (k_d - k_i) \cdot (x_e' - x_e'') \cdot t$$

Dacă reprezentăm grafic $\ln \frac{x - x_e'}{x - x_e''} = f(t)$ (5.17) se obține:

$$(k_d - k_i) = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{x_e' - x_e''}$$

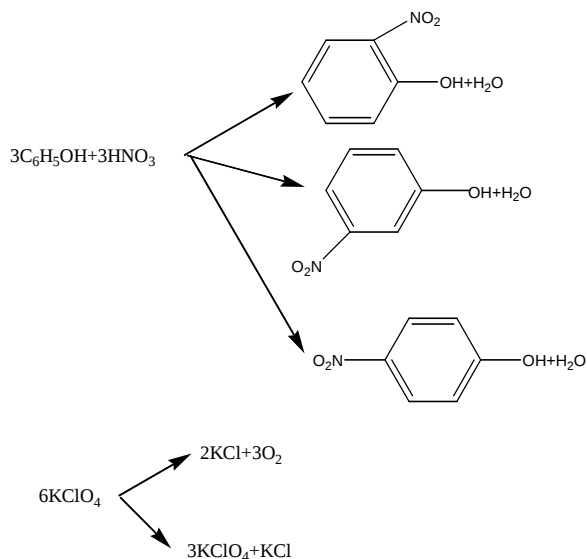
Una din soluțiile ecuației $x^2 - M \cdot x + N = 0$ are sens fizic și este chiar x_e , care se obține din graficul $\frac{dx}{dt} = f(x)$ când $t \rightarrow \infty$.

Dacă cunoaștem x_e din relația (5.14.) se calculează $K_e = \frac{k_d}{K_i}$.

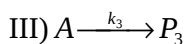
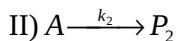
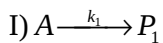
Cunoscând k_d - k_i și raportul constantelor $\frac{k_d}{k_i}$ se pot calcula valorile constantelor k_d și k_i .

5.2. Reacții paralele

Exemple de reacții paralele:



Considerăm cazul general al unui reactant care se poate transforma ireversibil în trei produse diferite, prin reacții de ordinul 1.



$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A + k_2 \cdot c_A + k_3 \cdot c_A = (k_1 + k_2 + k_3) \cdot c_A \quad (5.18)$$

Viteza de consum a reactantului A este egală cu suma vitezelor de transformare a acestuia în produse.

Separăm variabilele și integrăm limitat:

$$-\int_{c_{0A}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = (k_1 + k_2 + k_3) \cdot \int_0^t dt \Rightarrow c_A = c_{0A} \cdot e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t} \quad (5.19)$$

Relația (5.19.) indică faptul că dacă toate reacțiile paralele sunt de ordinul I atunci procesul global este tot de ordinul I.

Ecuția (5.19.) poate fi scrisă și sub formă liniarizată:

$$\ln \frac{c_{0A}}{c_A} = (k_1 + k_2 + k_3) \cdot t \quad (5.20.)$$

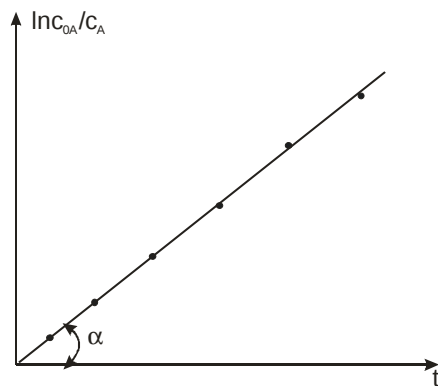


Fig. 5.4

$$k_1 + k_2 + k_3 = \operatorname{tg} \alpha$$

Pentru a se cunoaște proporția în care reactantul se transformă în cei trei produși de reacție este necesar să se cunoască valorile constantelor k_1 , k_2 și k_3 . Ecuațiile cinetice diferențiale pentru vitezele de apariție a produselor de reacție sunt:

$$\frac{dc_{p1}}{dt} = k_1 \cdot c_A; \frac{dc_{p2}}{dt} = k_2 \cdot c_A; \frac{dc_{p3}}{dt} = k_3 \cdot c_A \quad (5.21.)$$

Dacă împărțim prima relație la a doua, apoi prima la a treia relație obținem:

$$\frac{dc_{p1}}{dc_{p2}} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{și} \quad \frac{dc_{p1}}{dc_{p3}} = \frac{k_1}{k_3} \quad (5.22.)$$

Integrăm relațiile (5.22.) și obținem:

$$\frac{c_{p1}}{c_{p2}} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{și} \quad \frac{c_{p1}}{c_{p3}} = \frac{k_1}{k_3} \quad (5.23.)$$

Ecuațiile (5.23.) împreună cu suma constantelor de viteză permit calcularea constantelor k_1, k_2 și k_3 . Ecuația curbei cinetice pentru reactant (5.19.) indică o scădere exponențială a concentrației în timp.

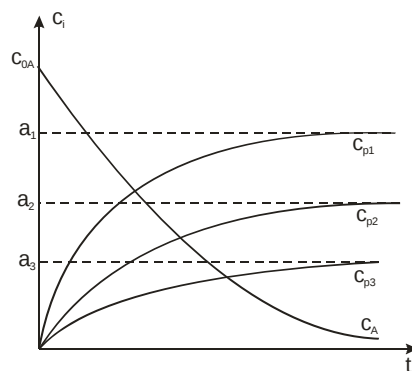


Fig. 5.5

În ecuațiile (5.21.) se înlocuiește c_A din relația (5.19.), se separă variabilele și se integrează.

$$\frac{dc_{p1}}{dt} = k_1 \cdot c_{A0} \cdot e^{-(k_1+k_2+k_3)t}$$

$$\int_0^{c_p} dc_{p1} = k_1 \cdot c_{A0} \cdot \int_0^t e^{-(k_1+k_2+k_3)t} \cdot dt$$

$$c_{p1} = \frac{k_1 \cdot c_{A0}}{k_1 + k_2 + k_3} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t})$$

sau

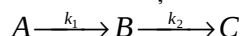
$$c_{pi} = \frac{k_i \cdot c_{A0}}{k_1 + k_2 + k_3} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}) \quad (5.24.)$$

Dacă $k_1 > k_2 > k_3$ atunci curbele cinetice ale produșilor de reacție reprezentate în figură tind către $a_i = \frac{k_i \cdot c_{A0}}{k_1 + k_2 + k_3}$.

5.3. Reacții succesive simple

Considerăm cazul simplu al unei reacții succesive formată din două secvențe de reacții de ordinul 1.

Ecuatia stoechiometrică pentru un astfel de proces este următoarea:



A-reactantul,

B- compus intermediar,

C-produsul final de reacție.

Se pot scrie ecuațiile cinetice diferențiale pentru viteza de consum a reactantului și pentru viteza de apariție a produsului de reacție. Considerăm $c_{0A} = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Notăm cu X- numărul de moli de reactanți transformați în unitatea de volum până la un moment arbitrar. Se poate întocmi următorul bilanț:

Substanța	A	B	C
t=0	$c_{0A} = 1$	0	0
t	$c_A = 1 - X$	$c_B = (X - Y)$	$c_C = Y$

Viteza de consum a reactantului se poate scrie astfel:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A \quad \text{sau} \quad \frac{dX}{dt} = k_1 \cdot (1 - X) \quad (5.25.)$$

Pentru produsul de reacție:

$$\frac{dc_C}{dt} = \frac{dY}{dt} = k_2 \cdot (X - Y) \quad (5.26.)$$

Integrăm ecuația (5.25.) și vom obține:

$$\int_0^X \frac{dX}{1-X} = k_1 \cdot \int_0^t dt \quad 1 - X = e^{-k_1 \cdot t}$$

$$\ln(1 - X) = -k_1 \cdot t \quad X = 1 - e^{-k_1 \cdot t} \quad (5.27.)$$

Valoarea obținută pentru X o înlocuim în relația (5.26.) $\Rightarrow$

$$\frac{dY}{dt} = k_2 \cdot [(1 - e^{-k_1 \cdot t}) - Y]$$

$$\frac{dY}{dt} + k_2 \cdot Y - k_2 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) = 0 \quad (5.28)$$

Ecuatia (5.28.) este o ecuație diferențială liniară de ordinul 1:

$$\frac{dY}{dt} + P(t) \cdot Y - Q(t) = 0 \quad \text{care are soluția:}$$

$$Y = e^{-\int P dt} \cdot \left[\int Q(t) \cdot e^{\int P dt} dt + c \right]$$

$$P(t) = k_2 \cdot Q(t) = k_2 \cdot (1 - e^{-k_1 t})$$

$$Y = e^{-k_2 t} \left[\int k_2 (1 - e^{-k_1 t}) \cdot e^{k_2 t} dt + C \right]$$

$$\int (k_2 \cdot e^{k_2 t} - k_2 \cdot e^{(k_2 - k_1)t}) dt = k_2 \cdot \frac{1}{k_2} \cdot e^{k_2 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{(k_2 - k_1)t}$$

$$Y = e^{-k_2 t} \cdot \left[e^{k_2 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{(k_2 - k_1)t} + C \right]$$

$$Y = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 t} + C \cdot e^{-k_2 t} \quad (5.29.)$$

$$\text{Pentru } t=0 \Rightarrow Y=0$$

$$0 = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} + C \Rightarrow C = \frac{-k_2 + k_1 + k_2}{k_2 - k_1}$$

$$C = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \quad \text{și introducând în relația (5.29.) obținem:}$$

$$Y = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 t}$$

$$Y = 1 - \frac{k_2 \cdot e^{-k_1 t} - k_1 \cdot e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \quad (5.30.)$$

Cunoscând valorile lui X (relația (5.27.)) și Y (relația (5.30.)) se pot scrie ecuațiile curbelor cinetice ale celor trei participanți la reacție:

$$c_A = 1 - X = 1 - 1 + e^{-k_1 t} = e^{-k_1 t}$$

$$c_B = X - Y = 1 - e^{-k_1 t} - 1 + \frac{k_2 \cdot e^{-k_1 t} - k_1 \cdot e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1}$$

$$\begin{aligned}
c_B &= \frac{-k_2 \cdot e^{-k_1 \cdot t} + k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t} + k_2 \cdot e^{-k_1 \cdot t} - k_1 \cdot e^{-k_2 \cdot t}}{k_2 - k_1} \\
c_B &= \frac{k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t} - k_1 \cdot e^{-k_2 \cdot t}}{k_2 - k_1} \\
c_B &= \frac{k_1 \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t})}{k_2 - k_1} \\
c_A &= e^{-k_1 \cdot t} \\
c_C &= Y = 1 - \frac{k_2 \cdot e^{-k_1 \cdot t} - k_1 \cdot e^{-k_2 \cdot t}}{k_2 - k_1} \quad (5.31.)
\end{aligned}$$

Dacă considerăm că avem concentrația inițială c_{0A}

$$\begin{aligned}
c_A &= c_{0A} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \\
c_B &= \frac{k_1 \cdot c_{0A}}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}) \\
c_C &= c_{0A} \cdot \left(1 - \frac{k_2 \cdot e^{-k_1 \cdot t} - k_1 \cdot e^{-k_2 \cdot t}}{k_2 - k_1} \right) \quad (5.32.)
\end{aligned}$$

Analizăm variația în timp a concentrațiilor c_A, c_B, c_C pe baza ecuațiilor (5.31.).

Concentrația reactantului c_A scade exponențial în timp și tinde asimptotic la zero când $t \rightarrow \infty$, ca la orice reacție de ordinul I.

Concentrația intermediarului B se anulează atât pentru $t=0$ cât și pentru $t \rightarrow \infty$, rezultând că pentru acesta curba cinetică trebuie să prezinte un maxim. Coordonatele maximumului se obțin pentru $\frac{dc_B}{dt} = 0$ și sunt $c_{B\max}$

și $t_{\max}$.

$$\begin{aligned}
\frac{dc_B}{dt} &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot [-k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t} + k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot t}] = 0 \\
-k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t} + k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot t} &= 0 \\
k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t} &= k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot t}
\end{aligned}$$

$$\frac{k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t}}{k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot t}} = 1; \quad e^{-k_1 \cdot t + k_2 \cdot t} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$e^{t \cdot (k_2 - k_1)} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln e^{t \cdot (k_2 - k_1)} \Rightarrow t_{\max} = \left(\ln \frac{k_2}{k_1} \right) \cdot \left(\frac{1}{k_2 - k_1} \right)$$

$$c_{B \max} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \cdot \left(\frac{k_2}{k_2 - k_1} \right)$$

Dacă viteza de formare a intermediarului este mai mare în comparație cu cea de formare a produsului de reacție $k_1 \gg k_2$, concentrația maximă se atinge după un timp mare și de asemenea are o valoare mare a).

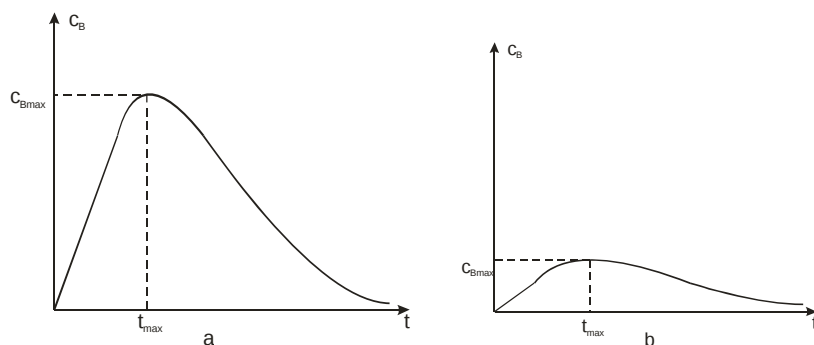


Fig. 5.6

Dacă $k_1 \ll k_2$ atât $c_{B \max}$ cât și $t_{\max}$ sunt mici, atunci k_1 se poate neglija astfel încât:

$$t_{\max} \approx \frac{1}{k_2} \ln \frac{k_2}{k_1} \text{ iar } c_{B \max} \approx \frac{k_1}{k_2}$$

În această situație ecuația este aparent monomoleculară de ordinul unu adică în (5.31.) se poate neglija $e^{-k_2 \cdot t}$ față de $e^{-k_1 \cdot t}$ și k_1 față de k_2 .

$$c_B = \frac{k_1}{k_2} \cdot e^{k_1 \cdot t}$$

$$c_C = 1 - e^{-k_1 \cdot t} \quad (5.34.)$$

care sunt ecuații cinetice de ordinul unu.

Formarea produsului final de reacție se caracterizează printr-o perioadă de inducție în timpul căreia viteza crește continuu.

Există și un timp de inducție egal cu timpul necesar atingerii concentrației maxime.

Viteza de formare a produsului de reacție prezintă o creștere continuă până în punctul corespunzător $t_{\max}$ după care scade ca urmare a consumului de reactant.

Curba cinetică a produsului de reacție prezintă un punct de inflexiune $t_i = t_{\max}$.

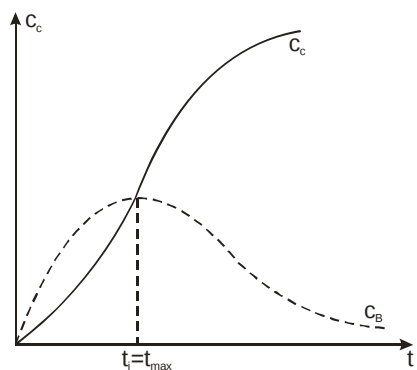


Fig.5.7

Perioada de inducție joacă un rol important în reacțiile succesive, deoarece întârzie foarte mult formarea produsului de reacție. Deoarece perioada de inducție coincide cu timpul necesar pentru atingerea $C_{B\max}$ a intermediarului, perioada de inducție se poate micșora prin adăugare de component B în amestecul de reacție.

Cantitatea optimă ce trebuie introdusă este egală cu $C_{B\max}$.

Capitolul VI. Cinetica reacțiilor catalizate

VI.1. Cinetica reacțiilor catalizate în mediu omogen, în fază gazoasă și în soluție

VI.1.1 Cataliză și catalizatori

Prin **cataliză** se înțelege *procesul prin care o anumită substanță, modifică viteza unei reacții chimice în mod selectiv fără a modifica stoechiometria și termodinamica reacției*.

Catalizatorul modifică mecanismul reacției, înlocuind unele procese elementare prin procese ciclice a căror energie de activare este mai mică. La sfârșitul unui ciclu, catalizatorul se regenerează, rămânând neschimbat din punct de vedere chimic și de aceea cantitatea de catalizator necesară este foarte mică. Important este faptul că, echilibrul chimic nu este modificat, deoarece catalizatorul modifică în aceeași măsură constantele de viteză pentru reacția directă și inversă:

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

În cazul reacțiilor exoterme conform izobarei de reacție:

$$\frac{dK}{dT} = \frac{\Delta_R H^0}{RT^2} < 0$$

Transformarea reactanților în produși de reacție este favorizată de scăderea temperaturii, dar aceasta duce și la scăderea vitezei de reacție.

Utilizarea catalizatorilor conduce la modificarea mecanismului de reacție, scade energia de activare a procesului global și aduce viteza de reacție la valori acceptabile în domeniul temperaturilor mici, unde gradul de transformare este mare.

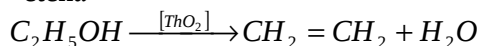
Acțiunea selectivă a catalizatorilor este importantă în special în tehnologia organică, pentru a mări numai viteza reacției care ne interesează și a micșora efectul reacțiilor secundare.

Exemplu: încălzirea alcoolului etilic în prezența diferiților catalizatori conduce la formarea unor diferiți produși de reacție:

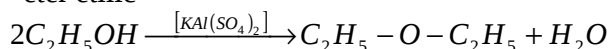
- butadienă



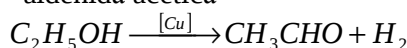
- etenă



- eter etilic



- aldehydă acetică



Cataliza poate fi omogenă sau eterogenă, după cum catalizatorul și reactanții se găsesc în aceeași fază sau în faze diferite.

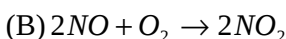
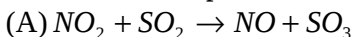
VI.1.2. Cinetica reacțiilor catalizate în mediu omogen

a) Cataliza omogenă în fază gazoasă

Exemplu: $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$, deoarece reacția este exotermă, din punct de vedere termodinamic este avantajos să se lucreze la temperaturi mici.

La aceste temperaturi viteza de reacție este mică, pe de o parte pentru că implică o ciocnire trimoleculară, iar pe de altă parte deoarece necesită o energie de activare mare.

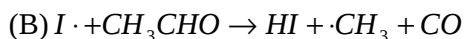
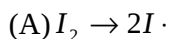
Se utilizează drept catalizator NO_2

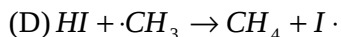
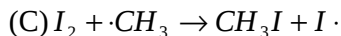


Reacția (A) implică o ciocnire bimoleculară; rezultă că se desfășoară cu o viteză mult mai mare decât reacția necatalizată $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$.

Reacția (B), deși implică o ciocnire trimoleculară, necesită o energie de activare mai mică decât în cazul reacției necatalizate. Rezultă o creștere a vitezei reacției la aceeași temperatură.

Exemplu: $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$ viteza de reacție este mică și energia de activare mare.



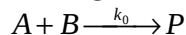


S-a calculat viteza de reacție (catalizată) și s-a constatat că aceasta este de 10^5 ori mai mare decât cea a reacției necatalizate.

În realitate diferența nu este așa de mare deoarece catalizatorul modifică și factorul de frecvență al reacției globale în sensul micșorării sale și studiul cinetic arată că viteza de reacție depinde și de concentrația catalizatorului, fiind direct proporțională cu aceasta:

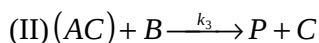
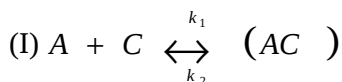
$$r = -\frac{dc_{ald}}{dt} = K \cdot c_{ald} \cdot c_{I_2}$$

Pentru stabilirea ecuațiilor cinetice generale pentru reacțiile cinetice catalizate omogen în fază gazoasă, se consideră o reacție oarecare:



k_0 - are valoare foarte mică.

Se introduce catalizatorul C.



$$\frac{dc_p}{dt} = k_3 \cdot c_{(AC)} \cdot c_B \quad (6.1.)$$

Observăm că intermediarul (AC) se formează în reacția directă (I) și se consumă în reacția inversă. Presupunem că în cursul reacției se atinge o stare staționară și se aplică principiul stării staționare.

$$\frac{dc_{(AC)}}{dt} = k_1 \cdot c_A \cdot c_C - k_2 \cdot c_{(AC)} - k_3 \cdot c_{(AC)} \cdot c_B \quad (6.2.)$$

$$\frac{dc_{(AC)}}{dt} = 0 \quad c_{(AC)} \cdot (k_2 + k_3 \cdot c_B) = k_1 \cdot c_A \cdot c_C$$

$$c_{(AC)} = \frac{k_1 \cdot c_A \cdot c_C}{k_2 + k_3 \cdot c_B} \quad (6.3.)$$

Înlocuim relația (6.3.) în (6.1.) și obținem:

$$\frac{dc_p}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_C}{k_2 + k_3 \cdot c_B} \quad (6.4.)$$

Cazuri particulare:

1. Dacă $k_2 \gg k_3 \Rightarrow$ se poate atinge concentrația de echilibru a intermediarului (AC) rezultă că se neglijează $k_3 \cdot c_B$ și ecuația (6.4.) capătă forma :

$$\frac{dc_p}{dt} = \frac{k_1}{k_2} \cdot k_3 \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_C = k_3 \cdot K_e \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_C \quad (6.5)$$

Viteza de reacție este proporțională cu concentrația ambilor reactanți dar și cu concentrația catalizatorului.

Intermediarul aflat în echilibru cu unul din reactanți se numește *intermediar Arrhenius*.

2. Dacă $k_3 \gg k_2 \Rightarrow$ că probabilitatea de transformare a intermediarului în produs de reacție este mult mai mare decât aceea a reformării reactantului; deci se poate neglija k_2 .

$$\frac{dc_p}{dt} = k_1 \cdot c_A \cdot c_C \quad (6.6.)$$

Viteza de reacție nu mai depinde decât de concentrația reactantului aflat în echilibru cu intermediarul și de concentrația catalizatorului; viteza de reacție este egală numai cu viteza reacției de formare a complexului catalitic, care reprezintă treapta determinantă de viteză. Intermediarul format se numește *intermediar Van't Hoff*.

b) Cataliză omogenă în fază lichidă

Dintre reacțiile chimice catalizate omogen în fază lichidă cel mai des întâlnite sunt reacțiile catalizate prin acizi și baze. O reacție catalizată în acest mod se poate considera că decurge prin mai multe reacții paralele, în fiecare din acestea rolul de catalizator fiind jucat de ionul H_3O^+ , de anionul A^- al acidului sau de HO^- al bazei.

$$r = r_1 + r_2 + r_3 + \dots \quad (6.7.)$$

în care:

$$r_1 = k_{H^+} \cdot c_{H^+} \cdot c_R$$

$$r_2 = k_{HO^-} \cdot c_{HO^-} \cdot c_R$$

c_R - este concentrația reactantului,

c_{H^+}, c_{HO^-} - concentrațiile speciilor ionice respective care joacă rol de catalizator, iar

k_{H^+}, k_{HO^-} - sunt constantele catalitice.

Viteza totală de reacție este:

$$r = -\frac{dc_R}{dt} = k \cdot c_R \quad (6.8.)$$

Constanta globală de viteză are expresia:

$$k = k_{H^+} \cdot c_{H^+} + k_{HO^-} \cdot c_{HO^-} + \dots \quad (6.9.)$$

În soluții puternic acide concentrația H^+ este mare și considerând că speciile HO^- , A^- , HA și H_2O au un efect neglijabil constanta de viteză capătă forma:

$$k = k_{H^+} \cdot c_{H^+} \quad (6.10.)$$

$$\lg k = \lg k_{H^+} + \lg c_{H^+} \quad \text{sau ținând cont că } pH = -\lg c_{H^+}$$

$$\lg k = \lg k' - pH \quad (6.11.)$$

Reprezentăm grafic $\ln k = f(pH)$ și se obține o dreaptă cu pantă negativă până când pH-ul=7, după care rămâne constantă (fig.6.1).

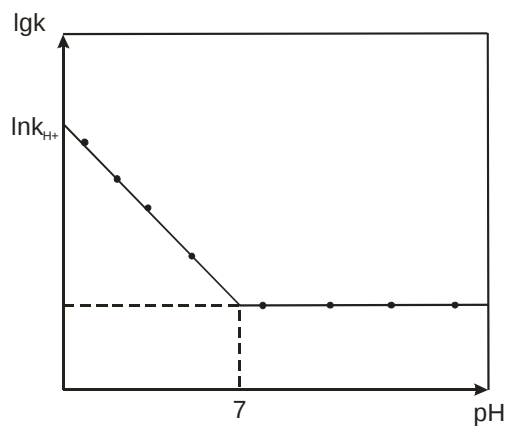


Figura 6.1

Exemplu. Hidroliza alchil ortoacetalilor

În cazul în care numai ionul HO^- are rol de catalizator și efectul celorlalți ioni poate fi neglijat, atunci:

$$k = k_{\text{HO}^-} \cdot c_{\text{HO}^-} \quad (6.12.)$$

$$c_{\text{HO}^-} = \frac{K_w}{c_{\text{H}^+}} \quad K_w = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HO}^-}$$

$$\lg k = \lg k_{\text{HO}^-} + \lg c_{\text{HO}^-}$$

$$\lg k = (\lg k_{\text{HO}^-} + \lg K_w) - \lg c_{\text{H}^+}$$

$$\lg k = \text{const} + \text{pH} \quad (6.13.)$$

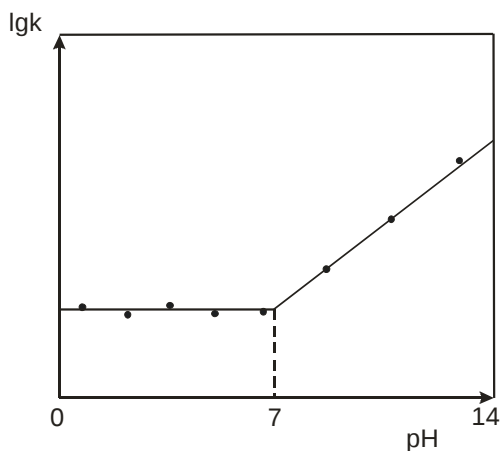


Fig. 6.2

În acest caz, până la $\text{pH}=7$ viteza de reacție este independentă de pH , după care crește cu creșterea pH -ului soluției. (Exemplu: reacția de halogenare a nitroparafinelor).

Sunt și reacții catalizate atât de ionii H^+ cât și de ionii HO^- . În aceste cazuri, constanta de viteză a reacției este:

$$k = k_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+} + k_{\text{HO}^-} \cdot c_{\text{HO}^-}$$

$$k = k_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+} + \frac{k_{\text{HO}^-} \cdot K_w}{c_{\text{H}^+}} \quad (6.14.)$$

La pH mic (soluții acide) și când k_{H^+} și k_{HO^-} nu diferă între ele printr-un factor mai mare de 10^9 se poate neglija termenul al doilea al ecuației (6.14.) și constanta de viteză scade cu creșterea pH-ului.

La pH mare se poate neglija primul termen, astfel încât constanta de viteză crește cu creșterea pH-ului.

Între aceste două domenii constanta de viteză trece printr-un minim.

Concentrația ionilor de hidrogen la care constanta de viteză are valoarea minimă se obține din condiția:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dK}{dc_{H^+}} \right) &= 0 \\ \frac{dk}{dc_{H^+}} &= k_{H^+} - \frac{k_{HO^-} \cdot K_w}{c_{H^+}^2} = 0 \Rightarrow \\ (c_{H^+})_{\min} &= \left(\frac{k_{HO^-} \cdot K_w}{k_{H^+}} \right)^{1/2} \\ (pH)_{\min} &= -\lg(c_{H^+})_{\min} = -\frac{1}{2} \cdot \lg \frac{k_{HO^-} \cdot K_w}{k_{H^+}} \end{aligned} \quad (6.15.)$$

Pentru acest caz se obține următoarea reprezentare a $\lg k = f(pH)$, vezi figura 6.3.

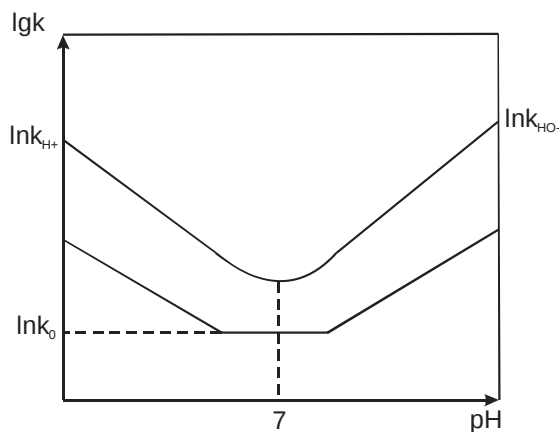


Fig. 6.3

Valoarea constantei minime este următoarea:

$$\begin{aligned}
 k_{\min} &= k_{H^+} \cdot \left(\frac{k_{HO^-} \cdot K_w}{k_{H^+}} \right)^{1/2} + \frac{k_{HO^-} \cdot K_w}{\left(\frac{k_{HO^-} \cdot K_w}{k_{H^+}} \right)^{1/2}} = \frac{k_{H^+} \cdot \left(\frac{k_{HO^-} \cdot K_w}{k_{H^+}} \right) + k_{HO^-} \cdot K_w}{\frac{(k_{HO^-} \cdot K_w)^{1/2}}{k_{H^+}}} = \\
 &= 2 \cdot k_{HO^-} \cdot K_w \cdot \left(\frac{k_{H^+}}{k_{HO^-} \cdot K_w} \right)^{1/2} = \\
 k_{\min} &= 2 \cdot (k_{HO^-} \cdot K_w \cdot k_{H^+})^{1/2} \quad (6.16.)
 \end{aligned}$$

Minimul curbei se obține când pH=7, când cele două constante catalitice sunt egale.

Dacă $k_{HO^-} < k_{H^+}$ minimul este deplasat spre domeniul acid; iar când $k_{HO^-} > k_{H^+}$ minimul este deplasat spre domeniul bazic.

Dacă reacția poate avea loc și necatalizată dar la viteză mică:

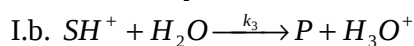
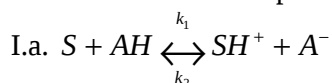
$$k = k_0 + k_{H^+} \cdot c_{H^+} + \frac{k_{HO^-} \cdot K_w}{c_{H^+}} \quad (6.17.) \quad \text{dacă } k_0 > k_{\min} \text{ se obține un palier}$$

orizontal ce are mijlocul la pH=7.

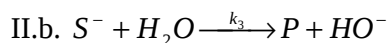
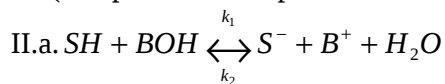
Bronsted și Lowrey au demonstrat că, în afară de ionii de H^+ și HO^- , acizii și bazele nedisociate pot avea acțiune catalitică.

Caracteristica esențială a catalizei prin acizi este transferul unui proton de la acid la substrat (substanța a cărei reacție este catalizată).

Mecanismul catalizei prin acizi:



Cataliza prin baze se caracterizează prin acceptarea unui proton de către bază (îndepărtarea unui proton de la substrat):



Pentru cataliza acidă viteza de formare a produsului de reacție este:

$$\frac{dc_p}{dt} = k_3 \cdot c_{(H_2O)} \cdot c_{(SH^+)} \quad (6.18.)$$

Dacă k_3 este mare, atunci concentrația c_{SH^+} va fi mică și aproximativ constantă. Aplicăm pentru complexul cationic principiul stării staționare:

$$\frac{dc_{SH^+}}{dt} = k_1 \cdot c_s \cdot c_{AH} - k_2 \cdot c_{SH^+} \cdot c_{A^-} - k_3 \cdot c_{SH^+} \cdot c_{H_2O}$$

$$\frac{dc_{SH^+}}{dt} = 0 \Rightarrow c_{SH^+} = \frac{k_1 \cdot c_{(s)} \cdot c_{(AH)}}{k_2 \cdot c_{(A^-)} + k_3 \cdot c_{(H_2O)}} \quad (6.19.)$$

Înlocuind în relația (6.18.) obținem:

$$\frac{dc_p}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot c_{(s)} \cdot c_{(AH)} \cdot c_{(H_2O)}}{k_2 \cdot c_{(A^-)} + k_3 \cdot c_{(H_2O)}} \quad (6.20.)$$

Cazuri particulare:

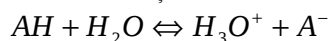
$k_3 \gg k_2$ viteza de transformare a complexului cationic este mult mai mare decât viteza de refacere a acidului, se neglijează $k_2 \cdot c_{A^-}$

$$\frac{dc_p}{dt} = k_1 \cdot c_{(s)} \cdot c_{AH} \quad (6.21.)$$

Viteza de reacție depinde numai de concentrația substratului și a acidului nedisociat, iar treapta determinantă de viteză este reacția de formare a complexului cationic.

$$k_3 \ll k_2 \Rightarrow \frac{dc_p}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \cdot \frac{c_{(s)} \cdot c_{(AH)} \cdot c_{(H_2O)}}{c_{(A^-)}} \quad (6.22.)$$

Reacția de disociere a acidului este următoarea:



$$K_a = \frac{c_{(H_3O^+)} \cdot c_{(A^-)}}{c_{(AH)} \cdot c_{(H_2O)}}$$

Relația (6.22.) capătă forma:

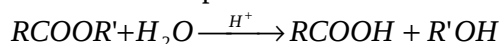
$$\frac{dc_p}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot K_a} \cdot c_{(s)} \cdot c_{(H_3O^+)} \quad (6.23.)$$

Deoarece viteza de reacție depinde de concentrația ionului de hidrogen, cataliza poartă denumirea de cataliză specifică prin ioni de H_2 sau

VI.1.3. Cinetica reacțiilor autocatalitice

Există reacții în care unul din intermediari sau produși de reacție poate acționa drept catalizator, reacția fiind autocatalitică. În majoritatea cazurilor caracterul autocatalitic este al acidului rezultat în timpul reacției. Efectul autocatalitic fiind mai mare cu cât acidul format este mai puternic disociat și generează mai ușor ioni de hidrogen.

Ca exemplu este hidroliza esterilor:



În soluții apoase această ecuație se desfășoară lent respectând o lege cinetică de ordin doi:

$$r = k \cdot C_{RCOOR'} \cdot C_{H_2O} \quad (6.24)$$

Apa fiind și reactant și solvent consumul este neglijabil și ecuația (6.24) capătă forma:

$$r = k \cdot C_{RCOOR'} \quad (6.25.)$$

Putem considera că se respectă o lege cinetică de pseudo ordin unu.

Când acidul rezultat în timpul reacției are rol de catalizator, reacția decurge cu respectarea unei legi cinetice de forma:

$$r = k \cdot C_{RCOOR'} \cdot C_{RCOOH} \quad (6.26.)$$

Pentru stabilirea ecuațiilor curbelor cinetice facem următoarele notații:

a- concentrația inițială a reactantului $RCOOR'$.

c- concentrația inițială a catalizatorului $RCOOH$.

La timpul t concentrația reactantului devine $a-x$, iar concentrația catalizatorului $c+x$.

Ecuația cinetică diferențială are următoarea formă:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x) \cdot (c+x) \quad (6.27.)$$

În vederea obținerii formei integrale separăm variabilele și efectuăm integrarea:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x) \cdot (c+x)} = k \cdot \int_0^t dt \quad (6.28.)$$

Pentru rezolvarea integralei aplicăm metoda separării în fracții simple:

$$\frac{1}{(a-x) \cdot (c+x)} = \frac{A}{a-x} + \frac{B}{c+x} \quad (6.29.)$$

$$A \cdot c + B \cdot a + A \cdot x - B \cdot x = 1$$

$$\left\{ \begin{array}{l} A \cdot c + B \cdot a = 1 \\ A - B = 0 \Rightarrow A = B \end{array} \right\} \Rightarrow A = B = \frac{1}{a+c} \quad (6.30.)$$

Înlocuind valorile constantelor în relația (6.29) obținem următoarea formă a integralei:

$$\begin{aligned} \frac{1}{a+c} \cdot \left(\int_0^x \frac{dx}{a-x} + \int_0^x \frac{dx}{c+x} \right) &= k \int_0^t dt \\ -\ln(a-x) \Big|_0^x + \ln(c+x) \Big|_0^x &= (a+c) \cdot k \cdot t \Big|_0^t \\ \Rightarrow -\ln(a-x) + \ln a + \ln(c+x) - \ln c &= (a+c) \cdot k \cdot t \end{aligned} \quad (6.31)$$

Dacă ținem cont de proprietățile logaritmilor:

$$\ln\left(\frac{c+x}{a-x}\right) = \ln \frac{c}{a} + (a+c) \cdot k \cdot t \quad (6.32)$$

$$\text{sau } \frac{1}{a+c} \cdot \ln\left[\frac{a}{c} \cdot \left(\frac{c+x}{a-x}\right)\right] = k \cdot t \quad (6.33)$$

forma integrată a ecuației cinetice .

Relația (6.33) mai poate fi scrisă și în următoarea formă:

$$\frac{c \cdot (a-x)}{a \cdot (c+x)} = e^{-(a+c) \cdot k \cdot t} \quad (6.34) \quad \text{sau } (a-x) = \frac{a}{c} \cdot (c+x) \cdot e^{-(a+c) \cdot k \cdot t}$$

Analizând relația (6.34) se constată dependența logaritmică a concentrației reactantului funcție de timp.

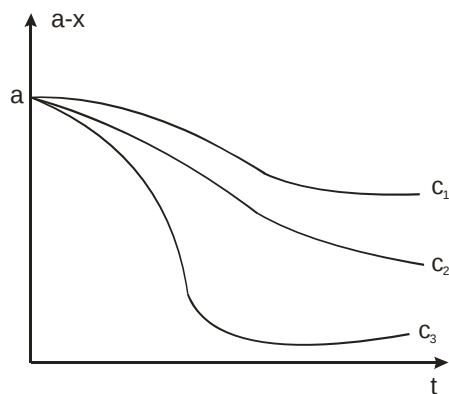


Fig. 6.4

Se observă din graficul alăturat că dacă $c_1 < c_2 < c_3$ punctul de inflexiune se accentuează cu creșterea concentrației catalizatorului.

Punctul de inflexiune corespunde condiției matematice:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0 \text{ respectiv } \frac{d^2x}{dt^2} = k \cdot (a - x) - k \cdot (c + x) = 0$$

$$\Rightarrow a - x = c + x \Rightarrow x = \frac{a - c}{2}$$

Deoarece concentrația inițială a catalizatorului:

$$c \ll a \Rightarrow x = \frac{a}{2}.$$

Din aceste condiții rezultă că punctul de inflexiune corespunde momentului în care concentrația inițială a reactantului se reduce la jumătate.

Viteza de reacție crește odată cu creșterea concentrației catalizatorului.

VI.1.4. Cinetica reacțiilor catalizate eterogen; domenii de desfășurare: difuzie, adsorbție/desorbție, cinetic, de tranziție

Prin cataliză eterogenă se înțelege procesul de accelerare a vitezei unei reacții, în fază de gaz sau lichid, sub acțiunea unei substanțe solide, pe care reactanții și produsele de reacție sunt adsorbiți chimic.

Exemplu:

1. Sinteza NH_3 din elemente pe catalizator de fier cu urme de $(\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$;
2. Oxidarea SO_2 la SO_3 pe catalizator de V_2O_5 , depus pe suport ceramic.
3. Hidrogenarea hidrocarburilor nesaturate pe catalizator de nichel, platină sau paladiu (pulbere).
4. Sinteza CH_3OH din CO și H_2 pe catalizator de ZnO activat cu Cr_2O_3 .
5. Oxidarea benzenului și naftalinei la anhidrida maleică respectiv la anhidrida ftalică, pe catalizator V_2O_5 .

Majoritatea catalizatorilor sunt: metale, oxizi metalici sau oxizi nemetalici, sub formă de pulberi sau depuși pe suporturi inerte poroase, cărora uneori li se adaugă promotori.

Condițiile pe care trebuie să le îndeplinească un catalizator sunt următoarele:

- suprafață specifică mare,
- activitate și selectivitate,
- rezistență la acțiunea otrăvurilor,
- rezistență mecanică și termică.

Reacția chimică are loc la suprafața catalizatorului; astfel încât pentru obținerea unor randamente ridicate este necesar ca suprafața specifică a catalizatorului să fie foarte mare. Mărirea suprafeței se poate face: fie prin divizarea înaintată, fie prin realizarea unor pori foarte fini.

O pulbere foarte fină nu este recomandată deoarece este antrenată de către reactanți și produsele de reacție.

Micșorarea porilor este limitată de dimensiunile moleculelor participante la reacție. Empiric, s-a găsit că suprafața specifică optimă este cuprinsă între $2 \dots 250 \text{ m}^2/\text{g}$ funcție de reactanții utilizați.

Din suprafața catalizatorului, numai o mică parte joacă un rol important în cataliză. Din acest motiv acoperirea aproape completă a suprafeței cu gaze inerte poate să nu influențeze asupra efectului catalitic, în schimb urme de „otrăvuri” pot inhiba complet acțiunea catalitică.

Pe suprafața catalizatorilor sunt „centri activi”, care pot fi de natură geometrică (muchii și vârfuri de cristale, conformații atomice de dimensiuni bine determinate, insule atomice reactive). Creșterea centrilor activi pe suprafața catalizatorului se poate face prin diverse procedee cum ar fi: reducerea cu hidrogen, tratarea cu H_2S , CO , SO_2 etc.

Contactul cu suprafața catalizatorului conduce la creșterea vitezei de reacție prin micșorarea energiei de activare. În prezența catalizatorului reacția urmează un alt traseu – caracterizat printr-o energie de activare mai mică decât aceea a reacției necatalitice.

În cazul catalizei eterogene reacția este precedată de chemosorbția reactanților și este urmată de desorbția produselor de reacție. În afară de acestea trebuie considerate și faptul că pentru a se adsorbi, reactanții trebuie să difuzeze din faza gazoasă la suprafața catalizatorului, iar produsele de reacție trebuie să difuzeze de la catalizator la masa de gaz.

Etapele procesului de cataliză eterogenă:

1. difuzia reactanților spre suprafața catalizatorului;
2. chemosorbția reactanților;
3. reacția chimică pe suprafața catalizatorului;
4. desorbția produselor de reacție și
5. difuzia produselor de reacție în faza gazoasă.

Diagrama energetică are forma prezentată în fig.6.5 (procesele de difuziune nu sunt însoțite de procese energetice).

Procesele de adsorbție și desorbție sunt caracterizate prin energii de activare mici, deci sunt procese relativ rapide care nu influențează viteza procesului global. Viteza globală în cazul reacției catalizate este determinată de viteza reacției din filmul de adsorbție, a cărei energie de activare este mai mică decât energia de activare a reacției necatalizate rezultând o creștere considerabilă a vitezei de reacție.

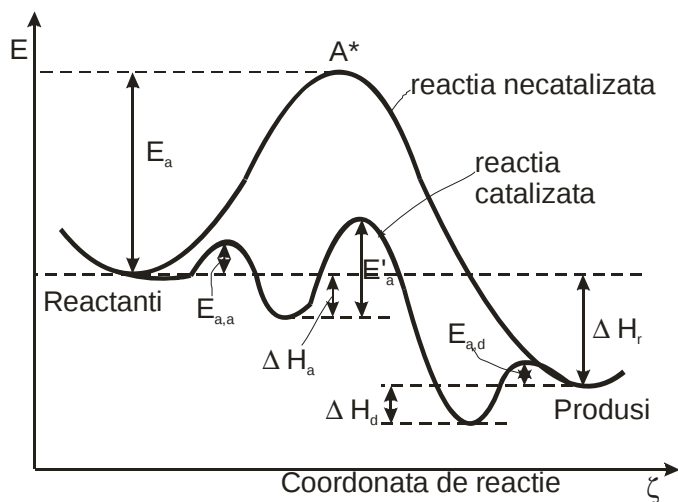


Fig.6.5

E_a - energia de activare a reacției necatalizate;

E'_a - energia de activare a procesului chimic din filmul de adsorbție.

$E_{a,a}$ - energia de activare a procesului de adsorbție a reactanților;

$E_{a,d}$ - energia de dezactivare a desorbției produselor de reacție;

ΔH_a - este efectul caloric al procesului de adsorbție;

ΔH_d - căldura de desorbție;

ΔH_r - efectul caloric de reacție.

Catalizatorul nu modifică valoarea efectului caloric de reacție (ΔH_r) și nici compoziția la echilibrul chimic.

Activitatea catalizatorilor se exprimă prin raportul dintre viteza reacției catalizate și viteza reacției necatalizate. Dacă reacția nu se poate realiza decât în prezența catalizatorului, activitatea catalizatorului se exprimă prin cantitatea de produs de reacție obținută în unitatea de timp, pe unitatea de masă de catalizator.

Cinetica procesului este determinată de vitezele proceselor de adsorbție, reacție chimică în filmul de adsorbție și de desorbție a produselor de reacție.

Pentru etapa inițială, putem presupune că aceasta are loc în strat monomolecular, adică se poate descrie cu ajutorul ecuației Langmuir.

$$a = \frac{k_2 \cdot P}{1 + k_1 \cdot P} = b \cdot \frac{k_1 \cdot P}{1 + k_1 \cdot P} \quad (6.34.)$$

$b = \frac{k_2}{k_1}$ factor de proporționalitate între procesele de adsorbție și desorbție

de pe suprafața de solid acoperită de gaz.

Viteza de adsorbție, viteza reacției în filmul de adsorbție și viteza de desorbție se pot găsi în rapoarte foarte diferite ceea ce face imposibilă o analiză generalizată a acestui tip de reacție.

Se pot considera în schimb două cazuri limită:

a) Viteza de adsorbție a reactanților și de desorbție a produselor de reacție sunt mult mai mari decât viteza reacției chimice în filmul de adsorbție (procesul determinant de reacție este reacția din filmul de adsorbție).

Pentru o ecuație de ordinul „n” se poate scrie ecuația:

$$r = \text{const} \cdot a^n = \text{const} \cdot \left[\frac{k_1 \cdot P}{1 + k_1 \cdot P} \right]^n \quad (6.35.)$$

Dacă k_1 este mare deoarece viteza de adsorbție este mare rezultă că putem neglija pe termenul 1.

$$r = \text{const} \quad (6.36.)$$

Reacția globală este de ordinul zero, fiind independentă de presiunile parțiale ale reactanților.

b) Pentru reacții eterogene care se desfășoară la presiuni mici (viteza de reacție și viteza de desorbție a produselor de reacție sunt mult mai mari decât viteza de adsorbție a reactanților. Rezultă că se poate neglija $k_1 \cdot P \Rightarrow$

$$r = \text{const} \cdot P^n \quad (6.37)$$

$\Rightarrow$ ordinul procesului global este chiar ordinul reacției propriu-zise, care se desfășoară în filmul de adsorbție.

În cazurile intermediare, procesul global nu are un ordin de reacție bine determinat:

$$r = \text{const} \cdot P^{\alpha(p)} \quad (6.38.)$$

$\alpha(p)$ - coeficient cu valori cuprinse între 0 și n – dependent de presiune.

VI.1.5. Cinetica reacțiilor catalizate enzimatic

Enzimele sunt proteine biocatalitice care, formându-se din organisme vii, influențează desfășurarea reacțiilor intracelulare din acestea sau în sisteme derivate din organismele vii.

Proprietatea unei enzime de a cataliza o anumită reacție se datorează structurii sale primare, adică secvenței de aminoacizi în catena polipeptidică a acesteia.

Există enzime care sunt constituite numai din lanțuri polipeptidice, fiind deci, homoproteide. Alte enzime sunt constituite dintr-o grupare proteică numită apoenzimă, și o componentă neproteică numită cofactor; acestea sunt heteroproteide.

Cofactorul poate fi un rest de substanță organică legat inseparabil de apoenzimă (grupare protetică), sau un rest de substanță organică, detașabilă de apoenzimă numită coenzimă sau un rest al unei substanțe nespecifică, numit activator.

Apoenzima este partea enzimei care impune acesteia o anumită specificitate, în timp ce factorul enzimatic determină tipul și viteza reacției pe care o catalizează.

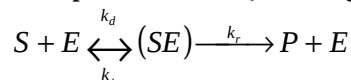
Enzimele se caracterizează printr-o mare specificitate, adică prin capacitatea de a acționa selectiv, numai asupra anumitor substanțe numite substraturi.

Enzima în ansamblul ei trebuie privită ca o microstructură cu centri activi polifuncționali în sensul că fiecare centru activ conține o parte care fixează substratul într-o poziție bine determinată, și o altă parte care produce modificări în legăturile chimice ale substratului activându-l. Dimensiunile enzimelor sunt cuprinse între 100 și 1000 Å, fapt pentru care cataliza enzimatică este situată între cea omogenă și cea eterogenă numindu-se cataliză microeterogenă.

Clasificarea enzimelor este redată în următoarea schemă:

Criterii	
După tipul de reacții pe care le catalizează	După specificitate
1. enzime de oxidoreducere (oxidoreductaze)	1. enzime cu specificitate absolută de substrat
2. enzime hidrolitice (hidrolaze)	
3. enzime de izomerizare (izomeraze)	2. enzime cu specificitate absolută de grup
4. enzime de transfer (transferaze)	
5. enzime de adiție (liaze)	3. enzime cu specificitate relativă de grup
6. enzime de sinteză (ligaze)	4. enzime cu specificitate sterică absolută

Din punct de vedere cinetic, se presupune că între enzimă și substrat se formează un complex activat (SE), iar reacția de formare a complexului activat este o reacție de echilibru foarte rapidă. După formarea complexului (SE), acesta se transformă în produs de reacție cu regenerarea enzimei.



	S	E	(SE)	P
t=0	s	e	0	0
t=t	$c_s = s - x$	$c_e = e - x$	$c_{(SE)} = x$	c_p

$s = c_{0s}$, $e = c_{0e}$ -concentrațiile inițiale ale substratului și enzimei

$$r = \frac{dc_p}{dt} = k_r \cdot c_{(SE)} = k_r \cdot x \quad (6.39.)$$

Deoarece în timpul reacției enzima se regenerează, concentrația enzimei în sistem este foarte mică și constantă, rezultă că se poate aplica principiul stării staționare pentru complexul activat.

$$\frac{dc_{(SE)}}{dt} = k_d \cdot c_S \cdot c_e - k_i \cdot c_{(SE)} - k_r \cdot c_{SE} = \quad (6.40.)$$

$$= k_d \cdot (S - x) \cdot (e - x) - k_i \cdot x - k_r \cdot x$$

$$k_d \cdot [x^2 - (s + e) \cdot x + s \cdot e] - k_i \cdot x - k_r \cdot x = 0 \quad (6.41.)$$

$$\text{sau } k_d \cdot [x^2 - (s + e) \cdot x + s \cdot e] - (k_i + k_r) \cdot x = 0 \quad (6.42.)$$

Deoarece concentrația complexului activat este foarte mică, x^2 se poate neglija și relația (6.42) capătă următoarea formă:

$$-k_d \cdot (s + e) \cdot x - (k_i + k_r) \cdot x + S \cdot e \cdot k_d = 0$$

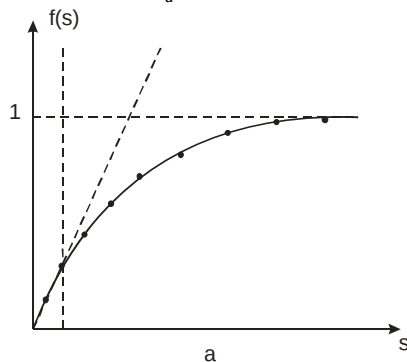
$$\text{sau } x \cdot [k_d \cdot (S + e) + k_i + k_r] = +k_d \cdot S \cdot e \Rightarrow x = \frac{+k_d \cdot S \cdot e}{k_d \cdot (S + e) + k_i + k_r} \quad (6.43.)$$

Deoarece concentrația enzimei este mult mai mică decât concentrația inițială a substratului se poate neglija termenul $k_d \cdot e$ din ecuația (6.43.) și aceasta devine:

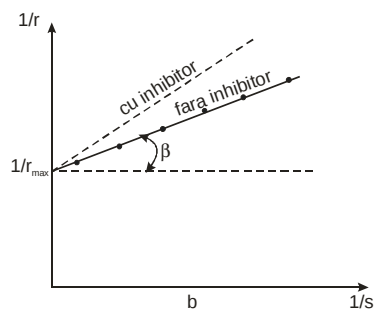
$$x = \frac{k_d \cdot S \cdot e}{k_d \cdot S + k_i + k_r} = \frac{k_d \cdot S \cdot e}{k_d \cdot \left[S + \frac{k_i + k_r}{k_d} \right]} \quad (6.44.)$$

$$K_M = \frac{k_i + k_r}{k_d}$$

constanta lui Michaelis



$$X = \frac{S}{S + K_M} \cdot e$$



(6.45.)

Expresia vitezei de reacție raportată la produsul de reacție are următoarea formă.

$$r = \frac{dc_p}{dt} = k_r \cdot \frac{S}{S + K_M} \cdot e \quad (6.46.)$$

Analizând relația (6.46) se observă că în raport cu concentrația inițială a enzimei, viteza de reacție crește liniar, însă în ce privește dependența de concentrația inițială a substratului situația este mai complicată.

$$\text{Dacă } S \ll K_M, \quad f(S) = \frac{S}{S + K_M} \quad \text{variază liniar, iar pentru}$$

concentrații mai mari ale substratului se poate neglija K_M față de $S \Rightarrow f(S) \geq 1$, iar viteza de reacție atinge viteza maximă.

$$r_{\max} = k_r \cdot e \quad (6.47.)$$

Înlocuim relația (6.47) în relația 6.46.)

$$r = r_{\max} \cdot \frac{S}{S + K_M} \quad (6.48.)$$

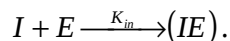
Liniarizăm relația (6.48) prin inversare și se obține:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} + \frac{K_M}{r_{\max}} \cdot \frac{1}{S} \quad (6.49.)$$

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{K_M}{r_{\max}} \quad (6.50.)$$

Reacțiile enzimatică pot fi inhibate de anumite substanțe. Inhibarea se poate face prin blocarea centrilor activi specifici ai enzimei (inhibarea competitivă), fie prin combinarea enzimei atât cu inhibitorul cât și cu substratul, dând un complex trimolecular nereactiv (inhibarea necompetitivă).

În cazul inhibării competitive în sistem mai apare un intermediar:



VI.1.6. Cinetica reacțiilor sub influența radiațiilor (fotochimice)

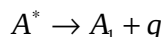
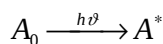
Orice proces fotochimic este un proces complex, care decurge în trei etape:

1. Formarea moleculelor excitate electronic (trecerea unui electron din stare fundamentală în stare excitată) sub acțiunea unei cuante luminoase.
2. Procesul fotochimic primar, de transformare directă a moleculelor excitate.

Procesele fotochimice primare se termină odată cu dispariția moleculelor excitate, fie prin transformare chimică sub acțiunea energiei de excitație, fie prin revenire în stare electronică fundamentală.

Procesele fotochimice secundare care constau în diferite procese la care participă substanțele chimice rezultate în urma procesului fotochimic primar.

Schema unei reacții fotochimice poate fi prezentată în următorul mod:



Sub influența căldurii eliberate q , pot avea loc și alte procese chimice.

Viteza procesului fotochimic este dată de viteza de formare a produșilor de reacție.

Pe baza rezultatelor experimentale au fost enunțate următoarele legi ale fotochimiei:

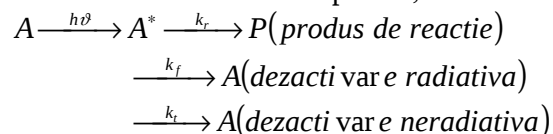
- I. Transformarea fotochimică nu are loc decât sub acțiunea luminii care este absorbită de sistemul reactant.
- II. Fiecare cantă de lumină (foton) absorbită în prima etapă, nu poate activa decât o moleculă.
- III. Sub acțiunea fotonului absorbit molecula se poate excita și sub această formă participă apoi la reacția chimică.

Reacțiile fotochimice sunt întâlnite atât în fază lichidă cât și în fază gazoasă, excitarea fotochimică fiind una din metodele de activare preferate deoarece nu impurifică produșii de reacție.

VI.1.6.1. Cinetica reacțiilor fotochimice simple

O caracteristică importantă a reacțiilor fotochimice este aceea că viteza lor nu este influențată de temperatură. Aceasta se explică prin faptul că activarea moleculelor se face prin absorbție de fotoni și aceasta nu depinde de temperatura absorbantului.

În cazul reacțiilor simple nu se produc procese secundare care să urmeze actului fotochimic primar, astfel încât se pot reprezenta prin schema:



Dezactivarea moleculei activate (A^*) se poate face fie prin conversia energiei de excitație în energie termică, fie prin tranziții radiative, ca fluorescența sau fosforescența.

Viteza de reacție va fi:

$$\frac{dc_p}{dt} = k_r \cdot c_{A^*} \quad (6.51.)$$

Pentru evaluarea concentrației moleculelor activate c_{A^*} este necesar să se definească viteza de activare.

Numărul de fotoni absorbiți în unitatea de timp și unitatea de volum, care reprezintă chiar viteza de activare va fi:

$$r_a = \frac{d\phi}{dV} = \varepsilon \cdot \phi \cdot c_A \quad (6.52.)$$

C_A -concentrația moleculelor reactante;

ε - coeficientul molar de extincție;

ϕ - numărul de fotoni care pătrund în unitatea de timp prin unitatea de arie.

Ținând cont de reacția chimică și de procesele de dezactivare, viteza de reacție a concentrației formei active se va scrie:

$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = \varepsilon \cdot \phi \cdot c_A - k_r \cdot c_{A^*} - k_f \cdot c_{A^*} - k_t \cdot c_{A^*} \quad (6.53.)$$

Deoarece ultimele trei procese sunt rapide iar procesul de activare este lent, concentrația moleculelor activate este mică și se poate aplica principiul stărilor staționare:

$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = 0 \Rightarrow c_{A^*} = \frac{\varepsilon \cdot \phi \cdot c_A}{k_r + k_f + k_t} \quad (6.54.)$$

Înlocuind relația (6.54.) în relația (6.51.) se obține:

$$\frac{dc_p}{dt} = \frac{k_r \cdot \varepsilon \cdot \phi \cdot c_A}{k_r + k_f + k_t} \quad (6.55.)$$

Din relația (6.55.) rezultă că reacția este de ordinul unu, iar viteza de reacție este proporțională cu fluxul radiant.

Capitolul VII. Cinetica proceselor chimice la care participă solide

Procesele chimice industriale sunt procese complexe care, pe lângă reacțiile chimice propriu-zise, cuprind și procese fizice care se pot produce înaintea reacțiilor chimice, simultan cu acestea sau după.

Etaple fizice sau chimice care alcătuiesc un proces chimic global (industrial) poartă denumirea de etape elementare sau stadii elementare. Acestea pot fi:

1. apariția defectelor de rețea și afânarea rețelei cristaline (creșterea reactivității);
2. restructurarea cristalină a fazelor solide ca urmare a transformărilor polimorfe;
3. formarea soluțiilor solide (amestecarea intimă a reactanților);
4. difuzia superficială sau profundă a particulelor de specii diferite (favorizează contactele dintre reactanți);
5. topirea unor componenți din sistem și dizolvarea celorlalți în topitura formată;
6. formarea de germeni cristalini și creșterea cristalelor;
7. sublimarea unor faze solide;
8. disocierea termică;
9. reacțiile chimice propriu-zise;
10. difuzia unui produs din zona de reacție prin stratul de produs format etc.

Pentru un anumit proces nu este obligatorie prezența tuturor etapelor intermediare. De exemplu: pentru fabricarea varului (CaO) prin descompunerea termică a CaCO_3 se disting procesele:

- reacția chimică superficială pe granula de CaCO_3 :



care duce la formarea unei pelicule de CaO solid și la degajarea de CO_2 .

- reacția chimică în interiorul granulei sub stratul de CaO format și difuzia simultană a CO_2 (g) format prin stratul de CaO.

Dacă CO_2 nu poate trece prin stratul de CaO la suprafața de reacție se acumulează CO_2 , se realizează presiunea de echilibru și din punct de vedere cinetic reacția încetează. Din acest motiv viteza de reacție este dictată de viteza de difuzie a CO_2 , care reprezintă *treapta determinantă de viteză*.

În funcție de procesul determinant pentru viteza globală mai frecvent de întâlnesc următoarele tipuri de reacții:

- procese chimice a căror viteză este determinată de difuzia reactanților;
- procese chimice a căror viteză este determinată de procesele de adsorbție, evaporare, sublimare.
- procese chimice a căror viteză este determinată de formarea și creșterea germinilor fazelor noi.

A. Cinetica proceselor controlate de difuzie

Viteza de reacție în cazul participării a unor faze solide se poate exprima în două moduri:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \text{viteza.de.reactie}$$

în care:

τ - timpul de reacție

η - gradul de transformare a unui reactant.

$$\eta = \frac{m_{\tau}}{m_0}$$

O altă modalitate de exprimare utilizează grosimea stratului de produs care se formează pe granula de reactant.

$$\frac{dx}{d\tau} = \text{viteza.de.reactie}$$

în care:

x - grosimea stratului.

Expresia matematică a vitezei de reacție pentru un stadiu elementar i este următoarea:

$$\frac{d\eta_i}{d\tau} = \frac{S_i}{W_i} \cdot dc_i \quad \text{în care}$$

η_i - reprezintă gradul de transformare al unui reactant în etapa i,

S_i - aria suprafeței de contact dintre reactanți în zona de reacție.

W_i - forța care se opune desfășurării stadiului i.

dc_i - este forța activă care favorizează desfășurarea stadiului i.

Pentru procesul chimic global

$$\Rightarrow dc_i \rightarrow \Delta c; \frac{d\eta_i}{d\tau} \rightarrow \frac{d\eta}{d\tau} \quad (7.1)$$

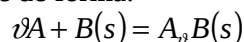
Deoarece există mai multe etape elementare, suprafața S_i și forțele existente se exprimă ca o sumă.

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \frac{\Delta c}{\sum_i \frac{W_i}{S_i}} = \frac{\Delta c}{\frac{W_1}{S_1} + \frac{W_2}{S_2} + \frac{W_3}{S_3}} \quad (7.2)$$

Mărimile W_i sunt forțele rezistente la desfășurarea stadiului i și sunt mărimi cunoscute în fiecare caz concret.

Fenomenul de difuzie poate avea loc la interfețe sau în volum. Viteza difuziei în volum este mult mai mică în comparație cu viteza de difuzie prin interfețe ca urmare difuzia în volum va constitui stadiul determinant de viteză pentru procesul chimic global.

Considerăm o reacție de forma:



Reactantul A poate fi un gaz, un lichid sau un solid care la temperatura de reacție are mobilitatea moleculelor necesară difuziei printr-o fază solidă. Pentru un timp de reacție τ și pentru granulele sferice de reactant $B(s)$, fenomenul se poate reprezenta astfel:

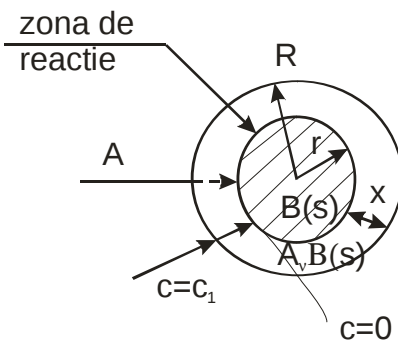


Fig. 7.1

Viteza de reacție este:

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{\Delta \cdot M}{\vartheta \cdot \rho} \cdot \frac{dc}{dr} \quad (7.3)$$

în care:

Δ - coeficientul de difuzie a lui A ,

M - masa molară a produsului de reacție,

ρ - densitatea produsului și

$\frac{dc}{dr}$ - gradientul de concentrație a reactantului A pe direcția razei.

Pentru integrarea ecuației (7.3) ar trebui să cunoaștem expresia gradientului de concentrație.

Ecuația de difuzie a reactantului A prin stratul de produs poate fi scrisă în coordonate sferice de forma:

$$\frac{dc}{d\tau} = \Delta \cdot \left(\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dc}{dr} \right) \quad (7.4)$$

În ecuația (7.4) introducem ipoteza unei difuzii în regim staționar adică prin unitatea de suprafață și în unitatea de timp difuzează aceeași cantitate de reactant.

$\frac{dc}{d\tau} = 0$ condiția de staționaritate deoarece $\Delta \neq 0$ relația (7.4) capătă următoarea formă:

$$\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dc}{dr} = 0 \quad (7.5)$$

În ecuația (7.5) notăm $\frac{dc}{dr} = u$ și $\frac{d^2c}{dr^2} = \frac{du}{dr}$

$$\Rightarrow \frac{du}{dr} + \frac{2}{r} \cdot u = 0 \quad (7.6)$$

Separăm variabilele în relația (7.6) și integrăm:

$$\int \frac{du}{u} = -2 \int \frac{dr}{r} + \ln k_1 \quad (7.7)$$

$$\Rightarrow \ln u = -2 \ln r + \ln k_1 = \ln \frac{1}{r^2} + \ln k_1 = \ln \frac{k_1}{r^2} \Rightarrow u = \frac{k_1}{r^2} \quad (7.8) \text{ adică}$$

$$\frac{dc}{dr} = \frac{k_1}{k_2} \quad (7.9)$$

Ecuația (7.9) se integrează ținând cont de condițiile limită.

$$\int_0^{c_1} dc = k_1 \cdot \int_r^R \frac{dr}{r^2} \Rightarrow c_1 = k_1 \cdot \int_r^R r^{-2} dr \Rightarrow c_1 = k_1 \cdot \frac{r^{-1}}{-2+1} \Big|_r^R \Rightarrow c_1 = -k_1 \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r} \right) \quad (7.10)$$

$$\text{dar } r = R - X \quad (7.11)$$

$$c_1 = -\frac{1}{k_1} \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R-X} \right) \text{ sau } c_1 = -k_1 \cdot \frac{(-X)}{R \cdot (R-X)} \Rightarrow c_1 = \frac{k_1 \cdot X}{R \cdot (R-X)} \quad (7.12)$$

$$\Rightarrow k_1 = \frac{c_1 \cdot R \cdot (R-X)}{X} \quad (7.13)$$

Înlocuind relația (7.13) în relația (7.9) se obține:

$$\frac{dc}{dr} = \frac{c_1 \cdot R \cdot (R-X)}{Xr^2} \quad (7.14)$$

Relația (7.14) o înlocuim în expresia vitezei de reacție, relația (7.3) și obținem:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{\Delta \cdot M}{\vartheta \cdot \rho} \cdot \frac{c_1 \cdot R \cdot (R-X)}{X \cdot r^2} \quad (7.15)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k_2 \cdot \frac{R-X}{X \cdot r^2} \quad (7.16)$$

În relația (7.16) ținem cont de relația (7.11)

$$\Rightarrow \frac{dx}{d\tau} = k_2 \cdot \frac{R-X}{X \cdot (R-X)^2} \Rightarrow \frac{dx}{d\tau} = k_2 \cdot \frac{1}{X \cdot (R-X)} \quad (7.17)$$

În relația (7.17) separăm variabilele și integrăm.

$$\int_0^x (R-x) \cdot dx = k_2 \cdot \int_0^\tau d\tau \Rightarrow R \cdot \frac{x^2}{2} \Big|_0^x - \frac{x^3}{3} \Big|_0^x = k_2 \cdot \tau \Rightarrow \frac{R \cdot x^2}{2} - \frac{x^3}{3} = k_2 \cdot \tau \quad (7.18)$$

Împărțim relația (7.18) prin $\frac{2}{R}$ și vom obține:

$$x^2 - \frac{2}{3} \cdot \frac{x^3}{R} = \frac{2 \cdot k_2}{R} \cdot \tau \Rightarrow x^2 \cdot \left(1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{x}{R} \right) = k_3 \cdot \tau \quad (7.19)$$

Relația (7.19) reprezintă ecuația cinetică integrată în termeni de grosime a stratului.

Aceasta este o ecuație generală care poate avea și (expresii) cazuri particulare, dacă se impun anumite ipoteze ce derivă din cazul particular de reacție studiat sau funcție de momentul considerat.

1. Pentru momentul inițial al reacției grosimea x a stratului de produs este mult mai mică în comparație cu raza R a granulei B solide.

$$\tau \rightarrow 0 \quad x \ll R \quad \frac{x}{R} \ll 1$$

$$1 - \frac{2x}{R} \cong 1 \Rightarrow x^2 = k_3 \cdot \tau \quad (7.20)$$

$$\Rightarrow x = \sqrt{k_3 \cdot \tau} = k_3' \cdot \sqrt{\tau} \quad (7.21)$$

Ecuatia cinetică stabilită de Tamann.

2. $\frac{dx}{d\tau} \rightarrow \text{minim}$, $\frac{x}{R}$ este o variabilă

$$\Rightarrow \frac{d}{d\frac{x}{R}} \left(\frac{dx}{d\tau} \right) = k_2 \cdot \frac{d}{d\frac{x}{R}} \left[\frac{1}{x \cdot (R-x)} \right] \quad (7.22)$$

$$\Rightarrow k_2 \cdot \frac{d}{d\frac{x}{R}} \cdot \frac{\frac{1}{R}}{\frac{x}{R} \cdot R \cdot \left(1 - \frac{x}{R}\right)} = \frac{k_2}{R^2} \cdot \frac{d}{d\frac{x}{R}} \cdot \left[\frac{1}{\frac{x}{R} \cdot \left(1 - \frac{x}{R}\right)} \right] \Rightarrow$$

$$\frac{d}{d\frac{x}{R}} \cdot \left(\frac{1}{\frac{x}{R} \cdot \left(1 - \frac{x}{R}\right)} \right) = - \frac{1}{\left[\frac{x}{R} \cdot \left(1 - \frac{x}{R}\right) \right]^2} \cdot \left(1 - 2 \frac{x}{R} \right)$$

Ca să treacă printr-un minim înseamnă că derivata se anulează.

$$\Rightarrow 1 - 2 \frac{x}{R} = 0 \Rightarrow x = \frac{R}{2}$$

B. Procese în domeniul reacțiilor chimice propriu-zise

Un proces chimic se desfășoară în domeniul cinetic dacă etapa determinantă de viteză este reacția chimică. Această reacție poate avea ordinele de reacție 0, 1, 2 sau ordine fracționare cu ecuații cinetice studiate la reacțiile chimice unidirecționale.

Considerăm o reacție în care A și B sunt reactanții în stare de agregare solidă și F ar reprezenta aria suprafeței de contact dintre reactanți. În zona de reacție c_A, c_B sunt concentrațiile reactanților.

Ecuatia vitezei de reacție exprimată cu ajutorul gradului de transformare o să aibă ecuația generală:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = k \cdot F \cdot c_A^n \cdot c_B^m \quad (7.23)$$

în care n și m sunt ordine parțiale de reacție.

Această ecuație generală se integrează în diverse ipoteze particulare rezultate din numeroasele studii experimentale.

I. c_A și c_B sunt constante $m=n=0$

$$\Rightarrow \frac{d\eta}{d\tau} = k \cdot F \quad (7.24)$$

Dacă considerăm că avem granule sferice atunci:

$$F_s = 4\pi r^2 = 4\pi \cdot (R - X)^2 \quad (7.25) \quad \text{suprafața granulei sferice.}$$

Introducem gradul de transformare :

$$R - x = R \cdot (1 - \eta_s)^{1/3} \quad (7.26)$$

Rezultă că relația (7.24) capătă următoarea formă:

$$\frac{d\eta_s}{d\tau} = 4\pi \cdot k_s \cdot R^2 \cdot (1 - \eta_s)^{2/3} \quad (7.27)$$

În ecuația (7.27) se separă variabilele și se integrează.

$$\int_0^{\eta_s} (1 - \eta_s)^{-2/3} d\eta_s = 4\pi \cdot k_s \cdot R^2 \cdot \int_0^{\tau} d\tau \quad (7.28)$$

$$-\frac{(1 - \eta_s)^{-\frac{2}{3}+1}}{-\frac{2}{3}+1} \Big|_0^{\eta_s} = 4\pi \cdot k_s \cdot R^2 \cdot \tau \quad (7.29)$$

$$-3 \cdot (1 - \eta_s)^{1/3} \Big|_0^{\eta_s} = 4\pi \cdot k_s \cdot R^2 \cdot \tau \quad (7.30)$$

$$\Rightarrow -3 \cdot (1 - \eta_s)^{1/3} + 3 = 4\pi \cdot k_s \cdot R^2 \cdot \tau \quad (7.31)$$

Dacă rearanjăm termenii obținem:

$$3 \cdot [1 - (1 - \eta_s)^{1/3}] = 4\pi \cdot k_s \cdot R^2 \cdot \tau \quad (7.32)$$

Din care rezultă:

$$(1 - \eta_s)^{1/3} = \frac{3 - 4\pi \cdot k_s \cdot R^2 \cdot \tau}{3} \Rightarrow (1 - \eta_s)^{1/3} = 1 - K_s \cdot \tau \quad (7.33)$$

II. $F = \text{const} = 4\pi \cdot R^2 \cdot (1 - \eta_s)^{2/3}$ pentru granule sferice

$$c_2 = \text{const} \quad m=n=1$$

$$c_1 = c_{01} \cdot (1 - \eta_s)$$

Ecuația cinetică diferențială capătă următoarea formă:

$$\frac{d\eta_s}{d\tau} = 4\pi \cdot R^2 \cdot k_s \cdot c_{01} \cdot c_2 \cdot (1 - \eta_s)^{5/3} \quad (7.34)$$

$$\int_0^{\eta_s} (1 - \eta_s)^{-5/3} d\eta_s = K_s \cdot \int_0^{\tau} d\tau \quad (7.35)$$

$$-\frac{(1 - \eta_s)^{-5/3+1}}{-\frac{5}{3}+1} \Big|_0^{\eta_s} = K_s \cdot \tau \quad (7.36)$$

$$\Rightarrow \frac{3}{2} \cdot (1 - \eta_s)^{-2/3} \Big|_0^{\eta_s} = K_s \cdot \tau \quad (7.37)$$

$$\Rightarrow \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{(1 - \eta_s)^{2/3}} - \frac{3}{2} = K_s \cdot \tau \cdot \frac{2}{3}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(1 - \eta_s)^{2/3}} = 1 + \frac{2}{3} \cdot K_s \cdot \tau \quad (7.38)$$

Procesul chimic în domeniul reacțiilor chimice propriu-zise va fi studiat după această relație.

C. Cinetica proceselor chimice în cazul domeniului de tranziție

În decursul unui proces chimic global forțele active și forțele care se opun procesului își pot modifica valoarea în timp. Ca urmare, și vitezele etapelor elementare componente se modifică. Modificându-se prin aceasta și viteza procesului global.

Pentru a stabili ce etape elementare alcătuiesc procesul chimic este foarte utilă curba cinetică experimentală a procesului. Pe baza acesteia se pot stabili pe anumite domenii de timp ce transformări elementare hotărăsc viteza procesului global.

Dacă presupunem că pentru un proces chimic studiat curba cinetică experimentală a pus în evidență faptul că etapa inițială elementară

determinantă de viteză este reacția chimică, iar etapa finală elementară este difuzia, între aceste două etape vitezele fiind comparabile va exista un domeniu de tranziție în care viteza procesului chimic reprezintă o însumare a vitezelor reacției chimice și a difuziei.

Într-un studiu cinetic se caută ecuația forțelor care favorizează sau se opun procesului global corelate cu aceleași mărimi ale etapelor elementare componente.

Exemplu:

Proces chimic=reacție chimică+ difuzie

Componenta reacție chimică este pentru etapa inițială a procesului când printr-o reacție chimică se formează pelicula de produși de reacție. În această peliculă difuzia are viteză mare. Difuzia ca etapă determinantă de viteză apare în etapa finală a procesului când s-a format un strat cu produși prin care difuzia reactantului are viteză mică.

Pentru reacția chimică dacă aceasta este de ordinul unu.

$$\frac{d\eta}{d\tau} = k \cdot c \quad (7.39)$$

Pentru difuzie

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \Delta \cdot S \cdot (c_0 - c) \quad (7.40)$$

Concentrația momentană c se deduce din condiția de staționaritate (regim staționar).

Viteza reacției chimice=viteza de difuzie

$$\begin{aligned} \Rightarrow k \cdot c &= \Delta \cdot S \cdot (c_0 - c) \Rightarrow k \cdot c = \Delta \cdot S \cdot c_0 - \Delta \cdot S \cdot c \Rightarrow c \cdot (k + \Delta \cdot S) = \Delta \cdot S \cdot c_0 \\ \Rightarrow c &= \frac{\Delta \cdot S \cdot c_0}{k + \Delta \cdot S} \end{aligned} \quad (7.41)$$

Înlocuind în relația (7.39) obținem:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = k \cdot \frac{\Delta \cdot S}{k + \Delta \cdot S} \cdot c_0 \quad (7.42)$$

$$\Rightarrow \frac{d\eta}{d\tau} = k_1 \cdot c_0 \quad (7.43)$$

$$k_1 = \frac{k \cdot \Delta \cdot S}{k + \Delta \cdot S} \Rightarrow \frac{1}{k_1} = \frac{k + \Delta \cdot S}{k \cdot \Delta \cdot S} \Rightarrow$$

$$\frac{1}{k_1} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\Delta \cdot S} \quad (7.44)$$

Forța care se opune procesului global reprezintă suma forțelor care se opun reacției chimice $\frac{1}{k}$ și forța care se opune difuziei $\frac{1}{\Delta \cdot S}$.

VII.1. Cinetica reacțiilor chimice care se desfășoară la p și T constante în mediu omogen

Reacțiile omogene în condiții de presiune și temperatură constantă au loc în general în reactoare tubulare (orizontale sau verticale) cu funcționare continuă (Fig.7.2.)

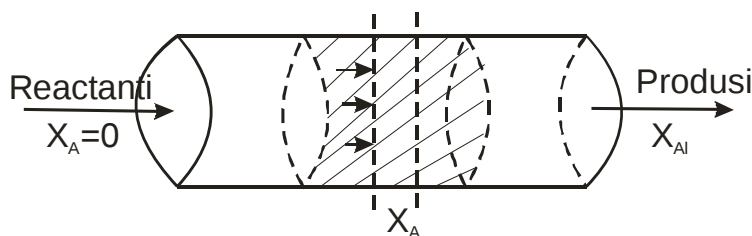


Fig.7.2

În aceste reactoare, printr-o parte se introduc reactanții iar prin cealaltă parte se elimină continuu produșii de reacție (amestecul de reacție). De obicei în interiorul reactorului se găsește un catalizator solid sau material inert iar reactanții și produșii de reacție sunt gaze.

Presiunea și temperatura în reactor sunt constante, în schimb volumul de gaze este variabil dacă $(\sum \nu_i)_{gaze}$ pentru care are loc este diferit de zero.

Din punct de vedere practic în studiul acestor reacții este mai convenabil ca atât viteza de reacție cât și concentrațiile reactanților să se exprime în funcție de conversia unui reactant, de regulă reactantul care este mai important și pentru care coeficientul stoechiometric este egal cu -1.

Utilizând conversia reactantului se reduce numărul de variabile și se simplifică astfel rezolvarea și integrarea ecuațiilor cinetice diferențiale.

a) Expresiile vitezelor de reacție pentru reactoarele cu funcționare continuă.

Viteza de reacție reprezintă numărul de moli dintr-un participant la reacție care se transformă în unitatea de timp în unitatea de volum.

$$r = \frac{1}{\nu_i \cdot V} \cdot \left(\frac{dn_i}{dt} \right) \quad (7.45)$$

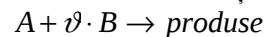
În relația (7.45) intervin trei variabile:

t- timpul,

n_i - numărul de moli din participantul i și

V- volumul (volumul este variabil în cazul reacțiilor desfășurate la p și T= constante)

Considerăm o reacție în fază gazoasă de tipul:



Pentru A coeficientul stoechiometric în valoare absolută este egal cu 1

Conversia reactantului A (X_A) reprezintă fracțiunea dintr-un mol de reactant A care s-a transformat în produși de reacție la un moment dat:

$$X_A = \frac{n_{0A} - n_A}{n_{0A}} \quad (7.46) \quad \text{unde:}$$

n_{0A} - este numărul inițial de moli de reactant A la $t=0$,

n_A - numărul de moli de reactant A existent în sistem la momentul arbitrar t,

X_A - conversia reactantului A.

Din relația de definiție a conversiei rezultă:

$$n_A = n_{0A} - n_{0A} \cdot X_A$$

Astfel încât :

$$dn_A = -n_{0A} \cdot dX_A \quad (7.47)$$

Ținând cont și de faptul că $\nu_A = -1$ ecuația de definiție a vitezei de reacție (7.45) devine:

$$r = \frac{n_{0A}}{V} \cdot \left(\frac{dX_A}{dt} \right) \quad (7.48)$$

În cazul particular, când reacția se desfășoară la volum constant (când $\sum \nu_i = 0$, sau pentru reacții în fază lichidă):

$$\frac{n_{0A}}{V} = c_{0A} \quad \text{concentrația inițială a reactantului A}$$

și expresia vitezei de reacție devine:

$$r = c_{0A} \cdot \frac{dX_A}{dt} \quad (7.48)$$

Ecuția (7.48) se poate utiliza pentru studiul reacțiilor omogene în fază lichidă sau al reacțiilor în fază gazoasă care se desfășoară la volum constant.

În cazul reacțiilor în fază gazoasă care se desfășoară la presiune și temperatură constante, volumul este variabil în timp și este o funcție de conversia reactantului:

$$V = f(X_A)$$

$$V = V(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{i \neq j}} dn_i \quad (7.49)$$

$$dV_{p, T} = \sum \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{i \neq j}} dn_i = \sum V_{m_i} dn_i \quad (7.50)$$

Conform relației de bază a stoechiometriei $\frac{dn_i}{\vartheta_i} = \text{const.}$ se poate

scrie:

$$\frac{dn_A}{\vartheta_A} = \frac{dn_i}{\vartheta_i} \Rightarrow dn_i = \frac{\vartheta_i}{\vartheta_A} \cdot dn_A \quad (7.51)$$

Ținând cont de relația de definiție a conversiei

$$X_A = \frac{n_{0A} - n_A}{n_{0A}} \Rightarrow n_A = n_{0A} - n_{0A} \cdot X_A \quad \text{respectiv}$$

$dn_A = -n_{0A} \cdot dX_A$ (7.48) care înlocuită în relația (7.51) conduce la:

$$dn_i = \frac{\vartheta_i}{\vartheta_A} dn_A = -n_{0A} \cdot \frac{\vartheta_i}{\vartheta_A} dX_A \quad (7.52)$$

Relația (7.50) ținând cont de relația (7.52) capătă următoarea formă:

$$dV_{p, T} = -\frac{n_{0A}}{\vartheta_A} \cdot \left(\sum \vartheta_i \cdot V_{m_i} \right) dX_A \quad (7.53)$$

Utilizăm ecuația de stare pentru un amestec de gaze:

$$p \cdot V = (n_1 + n_2 + \dots + n_k) \cdot R \cdot T \Rightarrow V = (n_1 + n_2 + \dots + n_k) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\Rightarrow V_{mi} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{i \neq j}} = \frac{R \cdot T}{p} \quad (7.54)$$

Pe de altă parte ecuația de stare mai poate fi scrisă în următoarea formă:

$$p = \left(\sum c_i \right) \cdot R \cdot T \Rightarrow \frac{R \cdot T}{p} = \frac{1}{\sum c_i} \quad (7.55)$$

$$\text{sau } \frac{R \cdot T}{p} = \frac{1}{\sum c_{0i}} \quad (7.56) \text{ deoarece } p \text{ și } T \text{ sunt constante rezultă că}$$

înlocuind în relația (7.53) se obține:

$$V_{mi} = \frac{R \cdot T}{p} = \frac{1}{\sum c_{0i}} \quad (7.57) \text{ care înlocuită în relația (7.53) conduce la}$$

expresia:

$$dV_{p,T} = - \frac{n_{0A}}{\vartheta_A} \cdot \frac{\sum \vartheta_i}{\sum c_{0i}} dX_A \Rightarrow$$

$$\int_{V_0}^V dV_{p,T} = - \frac{n_{0A}}{\vartheta_A} \cdot \frac{\sum \vartheta_i}{\sum c_{0i}} \cdot \int_0^{X_A} dX_A \Rightarrow$$

$$V = V_0 - \frac{n_{0A}}{\vartheta_A} \cdot \frac{\sum \vartheta_i}{\sum c_{0i}} \cdot X_A \Rightarrow$$

$$V = V_0 \cdot \left[1 - \frac{n_{0A}}{V_{0A}} \cdot \frac{\sum \vartheta_i}{\vartheta_A \cdot \sum c_{0i}} \cdot X_A \right] \quad \text{sau}$$

$$V = V_0 \cdot \left[1 - \frac{c_{0A}}{\vartheta_A} \cdot \frac{\sum \vartheta_i}{\sum c_{0i}} \cdot X_A \right] \Rightarrow$$

$$V = V_0 \cdot [1 + \varepsilon_A \cdot X_A] \quad (7.58)$$

$$\varepsilon_A = - \frac{c_{0A}}{\vartheta_A} \cdot \frac{\sum \vartheta_i}{\sum c_{0i}} \text{ este o constantă pentru o reacție dată, unde:}$$

c_{0A} - concentrația inițială a reactantului A,

ν_A - coeficientul stoechiometric al reactantului A ($\nu_A = -1$),

$\sum \nu_i$ - suma coeficienților stoechiometrici ai participanților la reacție (reactanți + produși),

$\sum c_{0i}$ - suma concentrațiilor inițiale ale participanților la reacție,

V_0 - volumul inițial al amestecului de gaze.

Înlocuind relația (7.58) în relația (7.48) se obține:

$$r = \frac{n_{0A}}{V_0 \cdot (1 + \varepsilon_A \cdot X_A)} \cdot \frac{dX_A}{dt} \quad (7.59)$$

$$\text{în care } c_{0A} = \frac{n_{0A}}{V_0} \Rightarrow r = \frac{c_{0A}}{(1 + \varepsilon_A \cdot X_A)} \cdot \frac{dX_A}{dt} \quad (7.60)$$

Relația (7.60) exprimă viteza de reacție în termeni de conversie și este utilă în studiul reacțiilor omogene în fază gazoasă care se desfășoară la p și T constant (volum variabil).

Se observă că în expresia vitezei de reacție intervin doar două variabile (X_A și t).

În cazul volumului constant ($\sum \nu_i)_{gaze} = 0$ astfel că $\varepsilon_A = 0$ și ecuația (7.60) capătă forma ecuației (7.48) găsită anterior.

În ecuația cinetică diferențială a unei reacții chimice intervin concentrațiile reactanților la puteri egale cu ordinele parțiale de reacție:

$$r = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \quad (7.61)$$

Pentru a integra această ecuație și având în vedere faptul că viteza de reacție trebuie exprimată în termeni de conversie, este necesar să exprimăm și concentrațiile reactanților în termeni de conversie.

$$\text{Pentru reactantul A } c_A = \frac{n_A}{V} \quad (7.62)$$

și ținând cont de faptul că $X_A = \frac{n_{0A} - n_A}{n_{0A}}$ rezultă că

$n_A = n_{0A} - n_{0A} \cdot X_A \Rightarrow n_A = n_{0A} \cdot (1 - X_A)$; iar la p și T constante volumul în termeni de conversie se exprimă prin ecuația:

$$V = V_0 \cdot [1 + \varepsilon_A \cdot X_A]$$

$\Rightarrow c_A = \frac{n_{0A} \cdot (1 - X_A)}{V_0 \cdot (1 + \varepsilon_A \cdot X_A)}$ (7.63) în care $\frac{n_{0A}}{V_0} = c_{0A}$ concentrația inițială a reactantului A la intrarea în reactor.

$$c_A = \frac{c_{0A} \cdot (1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A \cdot X_A)} \quad (7.64)$$

Relația (7.64) exprimă concentrația momentană a reactantului A în funcție de conversia acestuia la momentul respectiv.

Concentrațiile celorlalți participanți la reacție în funcție de conversia reactantului A se pot afla pe baza stoechiometriei reacției.

Astfel, conform relației de bază a stoechiometriei:

$$\frac{dn_A}{v_A} = \frac{dn_B}{v_B} = \dots = \frac{dn_i}{v_i} \quad (7.65)$$

Pentru un proces finit ecuația (7.65) se poate scrie în forma:

$$\frac{dn_A}{v_A} = \frac{dn_i}{v_i} \text{ sau } \frac{n_A - n_{0A}}{v_A} = \frac{n_i - n_{0i}}{v_i} \quad (7.66)$$

$$\Rightarrow n_i = n_{0i} + \frac{v_i}{v_A} \cdot (n_A - n_{0A}) \quad (7.67)$$

Din relația de definiție a conversiei $X_A = \frac{n_{0A} - n_A}{n_{0A}}$

$$\Rightarrow n_{0A} - n_A = n_{0A} \cdot X_A \Rightarrow n_A - n_{0A} = -n_{0A} \cdot X_A \quad (7.68)$$

Înlocuind relația (7.68) în relația (7.67) se obține:

$$n_i = n_{0i} - \frac{v_i \cdot n_{0A}}{v_A} \cdot X_A \text{ sau } n_i = n_{0i} \cdot \left(1 - \frac{v_i \cdot n_{0A}}{v_A \cdot n_{0i}} \cdot X_A \right).$$

Dacă ținem cont de relația dintre volum și conversie

$V = V_0 \cdot [1 + \varepsilon_A \cdot X_A]$ și împărțim relația (7.67) la volum obținem:

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_{0i} \cdot \left(1 - \frac{v_i \cdot n_{0A}}{v_A \cdot n_{0i}} \cdot X_A \right)}{V_0 \cdot (1 + \varepsilon_A \cdot X_A)} \quad (7.69)$$

Dar $\frac{n_{0i}}{V_0} = c_{0i}$ concentrația inițială a reactantului „i” și $\frac{n_{0A}}{n_{0i}} = \frac{c_{0A}}{c_{0i}}$

$$c_i = \frac{c_{0i}}{1 + \varepsilon_A \cdot X_A} \cdot \left(1 - \frac{\nu_i \cdot c_{0A}}{\nu_A \cdot c_{0i}} \cdot X_A \right) \quad (7.70)$$

sau

$$c_i = c_{0i} \cdot \left(\frac{1 - \rho \cdot X_A}{1 + \varepsilon_A \cdot X_A} \right) \quad (7.71)$$

În care:

$$\rho = \frac{\nu_i \cdot c_{0A}}{\nu_A \cdot c_{0i}}$$

Expresiile (7.70), respectiv (7.71)

Reprezintă concentrația unui reactant „i”, altul decât reactantul „principal” A în termeni de conversia reactantului.

b) Determinarea experimentală a vitezei de reacție în reactoare cu funcționare continuă

Timpul de reacție, în acest caz al reactoarelor cu funcționare continuă *este egal cu timpul de staționare în reactor a unui element de volum din amestecul de reacție* - aceasta deoarece la ieșirea din reactor reacția încetează ca urmare a scăderii temperaturii sau absenței catalizatorului care se găsește în reactor.

Pentru reacții în fază lichidă ($V = \text{const.}$) se utilizează reactoare continue cu amestecare perfectă. (Fig. 7.3)

Amestecarea se realizează cu un agitator care uniformizează concentrațiile în întreg reactorul.

Într-un astfel de reactor atât conversia X_A , cât și concentrația c_A și c_i au aceeași valoare în toate punctele masei de reacție și la ieșire.

Pentru reacții în fază gazoasă se utilizează reactoare continue tubulare prezentate schematic în Fig.7.2.

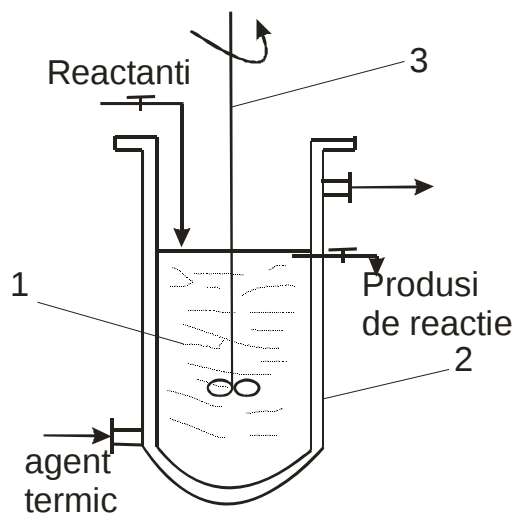


Fig.7.3

1. amestec de reacție
2. manta termostată
3. agitator.

În acest tip de reactor se găsește un catalizator solid sau umplutură pentru uniformizarea amestecului de reacție.

Fluidul de obicei un amestec de gaze, curge prin reactor în lungul axei acestuia cu un front plan al vitezelor și din acest motiv se mai numesc „reactoare cu deplasare totală”. Practic se poate considera că presiunea totală rămâne constantă în întreg volumul reactorului. Riguros însă presiunea scade ușor în direcția de curgere, datorită vâscozității gazelor.

În condiții de presiune și temperatură constante, după cum am precizat deja, volumul amestecului de reacție este variabil, adică în cazul în care în urma reacției se modifică numărul total de moli de gaze.

O mărime importantă utilizată în studiul cinetic al reacțiilor în reactoare continue tubulare este debitul de alimentare F_A , care reprezintă numărul de moli dintr-un reactant A care traversează în unitatea de timp o secțiune a reactorului perpendiculară pe direcția de curgere.

$$F_A = \frac{dn_A}{dt} \quad (7.72)$$

În regim staționar de funcționare, conversia unui reactant variază în lungul reactorului, dar rămâne constantă în timp într-o secțiune transversală din reactor (sau într-un punct).

Într-un reactor tubular, conversia crește continuu în lungul reactorului în sensul de deplasare a amestecului de reacție, în timp ce concentrația reactantului c_A scade în aceeași direcție.

Pentru orice secțiune transversală din reactor debitul de alimentare F_A se poate exprima în funcție de conversia reactantului în acea secțiune (X_A).

Relația de definiție a conversiei:

$$X_A = \frac{n_{0A} - n_A}{n_{0A}} \text{ rezultă că}$$

$$\Rightarrow n_A = n_{0A} \cdot (1 - X_A)$$

Această relație se derivează în raport cu timpul ținând cont că într-o secțiune dată $X_A = \text{const.}$ se obține:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_{0A}}{dt} \cdot (1 - X_A) \quad (7.73)$$

$\Rightarrow F_A = F_{0A} \cdot (1 - X_A)$ (7.74) în care $F_{0A} = \frac{dn_{0A}}{dt}$ reprezintă debitul de alimentare la intrarea în reactor.

În scopul determinării vitezei de reacție se stabilesc două relații de bilanț.

Cele două relații de bilanț sunt:

- (I) expresia vitezei de reacție într-un element de volum transversal
- (II) expresia concentrației reactantului într-un element de volum dV_R .

Se consideră un reactor continuu tubular de volum V_R .

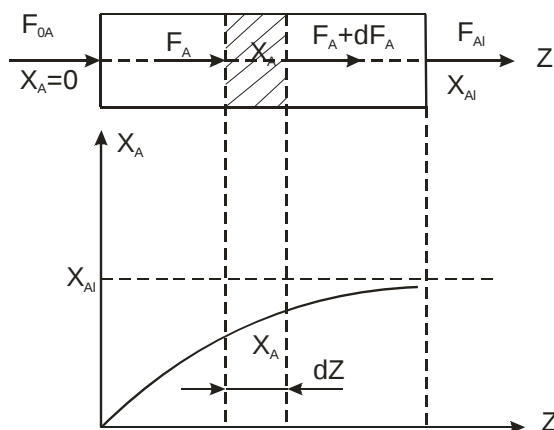


Fig. 7.4

$$dV_R = S \cdot dz$$

Considerăm z direcția de curgere de la intrarea în reactor unde debitul este F_{0A} spre ieșirea din reactor unde debitul este F_{Al} .

Se consideră un element de volum dV_R cuprins între două secțiuni transversale infinit vecine, perpendiculare pe direcția de curgere.

Grosimea acestui element de volum dz este parcursă de amestecul de reacție în timpul dt .

La intrarea în elementul de volum, debitul de alimentare este F_A iar la ieșirea din elementul de volum:

$F'_A = F_A + dF_A$ (evident $dF_A < 0$ deoarece F_A scade în direcția de curgere).

Conform definiției viteza de reacție:

$r = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt}$, adică numărul de moli din reactantul A transformați în unitatea de timp și unitatea de volum.

Conform definiției debitului de alimentare

$$F_A = \frac{dn_A}{dt} \quad \text{și mărimea : } -dF_A = F_A - F'_A$$

Reprezintă numărul de moli din reactantul A care s-au transformat în volumul dV_R – în unitatea de timp.

Raportând dF_A la volumul dV_R se obține numărul de moli de reactant A transformați în unitatea de volum în unitatea de timp, adică chiar viteza de reacție în elementul de volum dV_R :

$$r_A = -\frac{dF_A}{dV_R} \quad (7.75)$$

Relația (7.75) reprezintă **prima relație de bilanț**.

A doua relație de bilanț se obține dacă se ține cont de faptul că numărul de moli care intră în elementul de volum în timpul dt este:

$$dn_A = F_A \cdot dt \quad (7.76)$$

În timp ce numărul de moli care părăsește elementul de volum în același interval de timp este:

$$dn'_A = F'_A dt = (F_A + dF_A) \cdot dt = F_A \cdot dt + dF_A \cdot dt \quad (7.77)$$

În relația (7.77) $F_A \cdot dt \gg dF_A \cdot dt$ care este produsul a două mărimi infinitezimale.

$$\Rightarrow dn_A \cong dn'_A = F_A \cdot dt$$

Astfel se poate afirma că în elementul de volum dV_R se găsesc în mod constant $F_A \cdot dt$ moli din reactantul A.

Conform definiției concentrației, pentru elementul de volum se obține:

$$c_A = \frac{F_A \cdot dt}{dV_R} \quad (7.78)$$

Relația (7.78) este **a doua ecuație de bilanț** și reprezintă concentrația reactantului A într-o secțiune transversală prin reactor (mai exact într-un element de volum dV_R perpendicular pe direcția de deplasare a amestecului de reacție).

Pentru a stabili o relație generală utilă în evaluarea vitezei de reacție în reactoarele cu funcționare continuă se folosește prima relație de bilanț:

$$r_A = -\frac{dF_A}{dV_R} \quad (7.79)$$

Vom ține cont de relația de variație a debitului de alimentare cu conversia:

$$F_A = F_{0A} \cdot (1 - X_A) \Rightarrow dF_A = -F_{0A} \cdot dX_A$$

Relație pe care o vom înlocui în prima relație de bilanț:

$$r_A = F_{0A} \cdot \frac{dX_A}{dV_R} \quad (7.80) \Rightarrow dV_R = F_{0A} \cdot \frac{dX_A}{r_A} \quad (7.81)$$

Integrând ecuația (7.81) pentru întreg reactorul:

$$\int_0^{V_R} dV_R = F_{0A} \cdot \int_{X_A=0}^{X_{Al}} \frac{dX_A}{r_A} \quad (7.82)$$

$$\Rightarrow \frac{V_R}{F_{0A}} = \int_0^{X_{Al}} \frac{dX_A}{r_A} \quad (7.83)$$

în care V_R este volumul reactorului,

F_{0A} - debitul de alimentare,

X_{Al} - conversia reactantului A la ieșirea din reactor.

Ecuația (7.83) poate servi pentru evaluarea vitezei de reacție atât în reactoarele continue cât și în cazul reactoarelor continue cu amestecare perfectă.

1. Cazul reactoarelor continue tubulare

Raportul $\left(\frac{V_R}{F_{0A}} \right)$ din ecuația (7.83) poate fi variat modificând debitul

de alimentare F_{0A} . Acest raport se poate considera o variabilă experimentală.

Variind F_{0A} se modifică de asemenea limita superioară a integralei din membrul al II-lea X_{Al} - conversia la ieșirea din reactor.

Datorită acestui fapt diferențiala variabilei din membrul I al ecuației (7.83) va fi egală cu expresia de sub integrală particularizată pentru limita superioară a integralei:

$$d\left(\frac{V_R}{F_{0A}} \right) = \frac{dX_{Al}}{r_A} \Rightarrow \quad (7.84) \quad \text{viteza de reacție din reactor}$$

$$r_A = \frac{dX_{Al}}{d\left(\frac{V_R}{F_{0A}} \right)} \quad (7.85)$$

Pentru a se utiliza ecuația (7.85) este necesar să se măsoare conversia reactantului la ieșirea din reactor (X_{Al}) în funcție de debitul de

alimentare la intrarea în reactor (F_{0A}), adică în funcție de raportul $\left(\frac{V_R}{F_{0A}}\right)$.

Din diagrama obținută, prin derivare grafică, se află viteza de reacție corespunzătoare unei anumite conversii la ieșirea din reactor:

$$(r_{Al})_{X_{Al}'} = \left(\frac{dX_{Al}}{d\left(\frac{V_R}{F_{0A}}\right)} \right)_{X_{Al}=X_{Al}'} = \operatorname{tg} \alpha \quad (7.86)$$

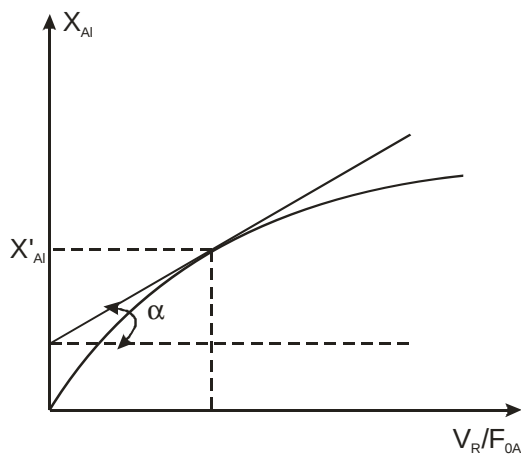


Fig. 7.5 Determinarea vitezei de reacției

Pentru debite de alimentare mari $\left(\frac{V_R}{F_{0A}}\right)$ are valori mici. În acest caz viteza de curgere este mare și timpul de staționare este mic. Ca urmare conversia reactorului are valori mici.

Teoretic curba ar trebui să pornească din origine, deoarece când $F_{0A} \rightarrow \infty, \frac{V_R}{F_{0A}} \rightarrow 0$ și $X_{Al} \rightarrow 0$.

2. Cazul reactoarelor continue cu amestecare perfectă

În cazul acestor reactoare, concentrația reactantului (c_A), conversia acestuia (X_A) și viteza de reacție au aceeași valoare în toate punctele reactorului - inclusiv în amestecul care părăsește reactorul; adică :

$$c_A = c_{Al} = \text{const}$$

$$X_A = X_{Al} = \text{const}$$

$$r_A = r_{Al} = \text{const}$$

În aceste condiții ecuația (7.83) devine:

$$\frac{V_R}{F_{0A}} = \int_0^{X_{Al}} \frac{dX_A}{r_A} \Rightarrow \frac{V_R}{F_{0A}} = \frac{X_{Al}}{r_{Al}} \Rightarrow r_{Al} = \frac{F_{0A} \cdot X_{Al}}{V_R} \quad (7.87)$$

Se observă că din a doua ecuație de bilanț se poate evalua și timpul de staționare în reactoarele cu funcționare continuă.

$$c_A = \frac{F_A \cdot dt}{dV_R} \Rightarrow dt = \frac{c_A}{F_A} \cdot dV_R \quad (7.88)$$

Prin integrarea ecuației (7.88) se obține timpul de staționare în reactor:

- pentru reactoarele continue cu amestecare perfectă:

$$\begin{aligned} V = \text{const} \quad \varepsilon_A = 0 &\Rightarrow c_A = c_{0A} \cdot (1 - X_A) \\ F_A &= F_{0A} \cdot (1 - X_A) \end{aligned}$$

și relația (7.88) capătă următoarea formă:

$$dt = \frac{c_{0A}}{F_{0A}} \cdot dV_R \quad (7.89)$$

$$\int_0^{t_s} dt = \frac{c_{0A}}{F_{0A}} \cdot \int_0^{V_R} dV_R \Rightarrow t_s = \frac{c_{0A}}{F_{0A}} \cdot V_R \quad (7.90) \quad \text{timpul spațial}$$

- în cazul reactoarelor continue tubulare, $p, T = \text{const.}$ $\varepsilon_A \neq 0$, respectiv:

$$c_A = c_{0A} \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A \cdot X_A} \quad (7.91)$$

$$F_A = F_{0A} \cdot (1 - X_A) \quad (7.92)$$

și din prima relație de bilanț:

$$dV_R = -\frac{dF_A}{r_A} \quad (7.93)$$

$$\Rightarrow dt = \frac{c_{0A} \cdot (1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A \cdot X_A) \cdot F_{0A} \cdot (1 - X_A)} \cdot \left(-\frac{dF_A}{r_A} \right) \quad (7.94)$$

$$\text{în care } dF_A = -F_{0A} \cdot dX_A \Rightarrow t_S = \int_0^t dt = c_{0A} \cdot \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(1 + \varepsilon_A \cdot X_A) \cdot r_A} \quad (7.95)$$

Relația ar putea fi integrată dacă s-ar cunoaște dependența $r_A = f(X_A)$, adică ecuația cinetică diferențială.

c. Cinetica formală a reacțiilor unilaterale simple care se desfășoară la p și T constante

1. Reacții de ordinul unu

Considerăm o reacție de ordinul unu $A \rightarrow P$ pentru care ecuația cinetică diferențială are forma:

$$r_A = k \cdot c_A \quad (7.96)$$

În condiții de volum variabil, viteza de reacție și concentrația reactantului în termeni de conversie au expresiile:

$$r_A = \frac{c_{0A}}{1 + \varepsilon_A \cdot X_A} \cdot \frac{dX_A}{dt} \quad (7.97) \quad \text{și}$$

$$c_A = c_{0A} \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A \cdot X_A} \quad (7.98)$$

Înlocuind relațiile (7.98) și (7.97) în relația (7.96) se obține:

$$\frac{c_{0A}}{1 + \varepsilon_A \cdot X_A} \cdot \frac{dX_A}{dt} = k \cdot c_{0A} \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A \cdot X_A} \Rightarrow \frac{dX_A}{dt} = k \cdot (1 - X_A) \quad (7.99)$$

În relația (7.99) separăm variabilele și integrăm:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A} = k \cdot \int_0^t dt \Rightarrow -\ln(1 - X_A) = k \cdot t \quad (7.100)$$

Ecuația (7.100) poate fi utilizată pentru prelucrarea datelor experimentale în vederea evaluării constantei de viteză, din panta dreptei ce se obține în coordonatele $-\ln(1-X_A) = f(t)$.

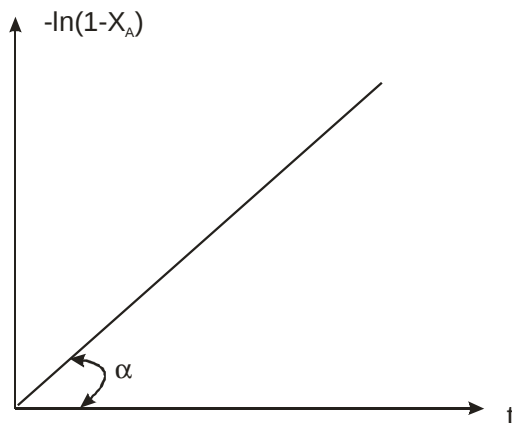


Fig.7.6

$$k = \operatorname{tg} \alpha$$

Dacă explicităm conversia din relația (7.100) obținem ecuația curbei cinetice:

$$1 - X_A = e^{-k \cdot t} \Rightarrow X_A = 1 - e^{-k \cdot t} \quad (7.101)$$

2. Reacții de ordinul doi de tipul $A \rightarrow P$ care se desfășoară în condiții de p și T constante

Ecuația cinetică diferențială pentru o reacție de acest tip este de forma:

$$r = k \cdot c_A^2 \quad (7.102)$$

Ținând cont de faptul că:

$$r = \frac{c_{0A}}{1 + \varepsilon_A \cdot X_A} \cdot \frac{dX_A}{dt}; \quad c_A = c_{0A} \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A \cdot X_A} \Rightarrow$$

$$\frac{c_{0A}}{1 + \varepsilon_A \cdot X_A} \cdot \frac{dX_A}{dt} = k \cdot \frac{c_{0A}^2 \cdot (1 - X_A)^2}{(1 + \varepsilon_A \cdot X_A)^2}$$

Separăm variabilele și integrăm:

$$\int_0^{X_A} \frac{1 + \varepsilon_A \cdot X_A}{(1 - X_A)^2} dX_A = k \cdot c_{0A} \cdot \int_0^t dt \Rightarrow \quad (7.103)$$

$$\int_0^{X_A} \frac{1}{(1 - X_A)^2} dX_A + \varepsilon_A \cdot \int_0^{X_A} \frac{X_A}{(1 - X_A)^2} dX_A = k \cdot c_{0A} \cdot t \quad (7.104)$$

În relația (7.104) prima integrală are următoarea soluție:

$$\int_0^{X_A} \frac{1}{(1 - X_A)^2} dX_A = -\frac{1}{1 - X_A} \Big|_0^{X_A} = -\frac{1}{1 - X_A} + 1 = \frac{X_A}{1 - X_A} \quad (7.105)$$

Cea de a doua integrală:

$$\int_0^{X_A} \frac{X_A}{(1 - X_A)^2} dX_A$$

Pentru rezolvarea acestei integrale vom diferenția numitorul:

$$d(1 - X_A)^2 = d[1 - 2 \cdot X_A + X_A^2] = -2dX_A + 2 \cdot X_A \cdot dX_A \quad \text{și}$$

$$X_A \cdot dX_A = \frac{1}{2} \cdot [d(1 - X_A)^2] + dX_A$$

$$\begin{aligned} \int_0^{X_A} \frac{X_A \cdot dX_A}{(1 - X_A)^2} &= \frac{1}{2} \cdot \int_0^{X_A} \frac{d[(1 - X_A)^2]}{(1 - X_A)^2} + \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^2} = \frac{1}{2} \cdot \ln(1 - X_A)^2 \Big|_0^{X_A} + \frac{X_A}{1 - X_A} = \\ &= \ln(1 - X_A) + \frac{X_A}{1 - X_A} \end{aligned} \quad (7.106)$$

Înlocuind expresiile integralelor în relația (7.104) obținem:

$$\frac{X_A}{1 - X_A} + \varepsilon_A \cdot \ln(1 - X_A)^2 + \varepsilon_A \cdot \frac{X_A}{1 - X_A} = k \cdot c_{0A} \cdot t$$

Rearanjăm termenii în relația (7.106) și vom obține:

$$f(X_A) = (1 + \varepsilon_A) \cdot \frac{X_A}{1 - X_A} + \varepsilon_A \cdot \ln(1 - X_A) = k \cdot c_{0A} \cdot t \quad (7.107)$$

În coordonate $f(X_A) \neq f(t)$ se obține o dreaptă a cărei pantă este :

$$tg \alpha = k \cdot c_{0A} \Rightarrow k = \frac{tg \alpha}{c_{0A}} \quad (7.108)$$

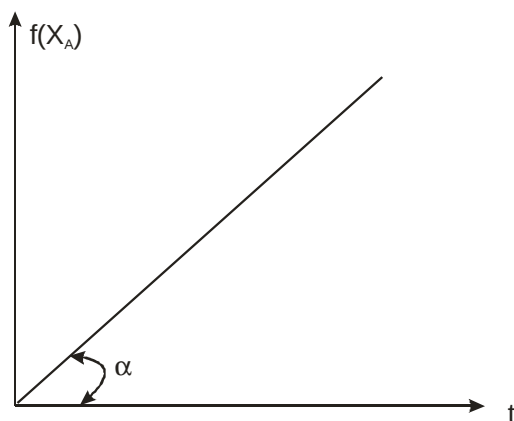


Fig.7.7

3. Cinetica reacțiilor de ordinul doi de tipul $A + B \rightarrow \text{produsi}$ care se desfășoară la p și T constante

Pentru o astfel de reacție ecuația cinetică diferențială este de forma:

$$r = k \cdot c_A \cdot c_B \quad (7.109)$$

Studiul în condiții de presiune și temperatură constantă este convenabil să se realizeze exprimând atât concentrațiile reactanților cât și a vitezei de reacție funcție de conversie.

$$\frac{c_{0A}}{1 + \varepsilon_A \cdot X_A} \cdot \frac{dX_A}{dt} = k \cdot c_{0A} \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A \cdot X_A} \cdot c_{0B} \cdot \frac{1 - \rho \cdot X_A}{1 + \varepsilon_A \cdot X_A} \quad (7.110)$$

în care:

$$\rho = \frac{c_{0A}}{c_{0B}} \quad \text{și} \quad \varepsilon_A = -\frac{c_{0A} \cdot \sum \nu_i}{\sum c_{0i}}$$

Efectuând simplificările în ecuația (7.110) obținem:

$$\frac{dX_A}{dt} = k \cdot c_{0B} \cdot \frac{(1 - X_A) \cdot (1 - \rho \cdot X_A)}{1 + \varepsilon_A \cdot X_A} \quad (7.111)$$

Separăm variabilele în relația (7.111) și integrăm:

$$\int_0^{X_A} \frac{1 + \varepsilon_A \cdot X_A}{(1 - X_A) \cdot (1 - \rho \cdot X_A)} dX_A = k \cdot c_{0B} \cdot \int_0^t dt \quad (7.112)$$

sau

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A) \cdot (1-\rho \cdot X_A)} + \varepsilon_A \cdot \int_0^{X_A} \frac{X_A \cdot dX_A}{(1-X_A) \cdot (1-\rho \cdot X_A)} = k \cdot c_{0B} \cdot t \quad (7.113)$$

Pentru rezolvarea integralei I se separă în fracții simple:

$$\frac{1}{(1-X_A) \cdot (1-\rho \cdot X_A)} = \frac{A}{(1-X_A)} + \frac{B}{1-\rho \cdot X_A} = \frac{(A+B) - (\rho \cdot A + B) \cdot X_A}{(1-X_A) \cdot (1-\rho \cdot X_A)}$$

Identificăm coeficienții și obținem:

$$A + B = 1$$

$$A - \rho \cdot A = 1$$

$$-(\rho \cdot A + B) = 0 \Rightarrow B = -\rho \cdot A$$

$$B = -\frac{\rho}{1-\rho}$$

$$\Rightarrow A = \frac{1}{1-\rho} \quad \text{și}$$

$$I_I = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A) \cdot (1-\rho \cdot X_A)} = \frac{1}{1-\rho} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1-X_A} - \frac{\rho}{1-\rho} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1-\rho \cdot X_A} \quad (7.115)$$

Dar:

$$d \cdot (1-X_A) = -dX_A \Rightarrow \frac{dX_A}{1-X_A} = -d \ln(1-X_A)$$

$$d(1-\rho \cdot X_A) = -\rho \cdot dX_A \Rightarrow \frac{dX_A}{1-\rho \cdot X_A} = -\frac{1}{\rho} \cdot d \ln(1-\rho \cdot X_A)$$

Integrala din relația (7.115) capătă forma:

$$I_I = -\frac{1}{1-\rho} \cdot \int_0^{X_A} d \ln(1-X_A) + \frac{\rho}{1-\rho} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \int_0^{X_A} d \ln(1-\rho \cdot X_A) =$$

$$= \frac{1}{\rho-1} \cdot [\ln(1-X_A) - \ln(1-\rho \cdot X_A)] \Big|_0^{X_A}$$

$$I_I = \frac{1}{\rho-1} \cdot \ln \frac{1-X_A}{1-\rho \cdot X_A} \quad (7.116)$$

Pentru a rezolva integrala a doua vom ține cont de faptul că:

$$d[(1-X_A) \cdot (1-\rho \cdot X_A)] = d[1-X_A-\rho \cdot X_A+\rho \cdot X_A^2] = -(\rho+1)dX_A + 2 \cdot \rho \cdot X_A dX_A \Rightarrow$$

$$X_A dX_A = \frac{1}{2 \cdot \rho} d[(1 - X_A) \cdot (1 - \rho \cdot X_A)] + \frac{\rho + 1}{2 \cdot \rho} \cdot dX_A \Rightarrow \quad (7.117)$$

$$I_{II} = \frac{\varepsilon_A}{2 \cdot \rho} \cdot \int_0^{X_A} \frac{d(1 - X_A) \cdot (1 - \rho \cdot X_A)}{(1 - X_A) \cdot (1 - \rho \cdot X_A)} + \frac{\varepsilon_A \cdot (\rho + 1)}{2 \cdot \rho} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A) \cdot (1 - \rho \cdot X_A)}$$

$$I_{II} = \frac{\varepsilon_A}{2\rho} \cdot [\ln[(1 - X_A) \cdot (1 - \rho \cdot X_A)]] + \frac{\rho + 1}{\rho - 1} \cdot \ln \frac{1 - X_A}{1 - \rho \cdot X_A} \quad (7.118)$$

Înlocuind valorile integralelor în relația (7.113) obținem:

$$\frac{1}{\rho - 1} \cdot \ln \frac{1 - X_A}{1 - \rho \cdot X_A} + \frac{\varepsilon_A}{2 \cdot \rho} \cdot \ln(1 - X_A) \cdot (1 - \rho \cdot X_A) + \frac{\varepsilon_A}{2 \cdot \rho} \cdot \frac{\rho + 1}{\rho - 1} \cdot \ln \frac{(1 - X_A)}{1 - \rho \cdot X_A} = k \cdot c_{0z} \cdot t \quad (7.119)$$

Regrupăm termenii și obținem:

$$\left(\frac{1}{\rho - 1} \right) \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon_A \cdot (\rho + 1)}{2 \cdot \rho} \right) \cdot \ln \frac{1 - X_A}{1 - \rho \cdot X_A} + \frac{\varepsilon_A}{2 \cdot \rho} \ln(1 - X_A) \cdot (1 - \rho \cdot X_A) = k \cdot c_{0z} \cdot t \quad (7.120)$$

În relația (7.120) ținem cont de faptul că:

$$\rho = \frac{c_{0A}}{c_{0B}}$$

$$\frac{c_{0B}}{c_{0A} - c_{0B}} \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon_A \cdot (c_{0A} + c_{0B})}{2 \cdot c_{0A}} \right) \cdot \ln \frac{1 - X_A}{1 - \frac{c_{0A}}{c_{0B}} \cdot X_A} + \frac{\varepsilon_A \cdot c_{0B}}{2 \cdot c_{0A}} \cdot \ln(1 - X_A) \cdot (1 - \rho \cdot X_A) = k \cdot c_{0B} \cdot t \quad (7.121)$$

$$F(X_A) = \frac{2 \cdot c_{0A} + \varepsilon_A \cdot (c_{0A} + c_{0B})}{2c_{0A} \cdot (c_{0A} - c_{0B})} \cdot \ln \frac{(1 - X_A)}{\left(1 - \frac{c_{0A}}{c_{0B}} \cdot X_A \right)} + \frac{\varepsilon_A \cdot c_{0B}}{2 \cdot c_{0A}} \cdot \ln(1 - X_A) \cdot \left(1 - \frac{c_{0A} \cdot X_A}{c_{0B}} \right) = k \cdot t \quad (7.122)$$

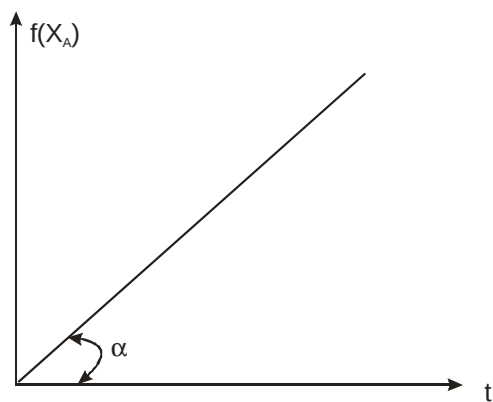


Fig.7.8

$$\operatorname{tg} \alpha = k$$

c_{0A}, c_{0B} și ε_A sunt constante și experimental se determină
 $X_A = f(t)$.

Capitolul VIII. Noțiuni de cinetică neizotermă

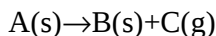
Metodele termice de analiză a materialelor permit identificarea componentelor unui amestec și determinarea lor cantitativă; datele privind cinetica formării și descompunerii acestora în urma creșterii programate a temperaturii, permit caracterizarea lor din punctul de vedere al vitezei de transformare, constituind astfel o măsură a stabilității lor cinetice.

Metoda termogravimetrică, care se bazează pe măsurarea modificării în greutate a probei analizate, în funcție de timp sau temperatură, prezintă avantajul de a fi simplă. Ea oferind în același timp posibilitatea de a stabili comportarea materialelor într-un domeniu larg de temperatură, cu separarea proceselor de degradare, cât și evaluarea parametrilor cinetici.

Parametrii cinetici ai materialelor supuse analizei termogravimetrice pot fi determinați utilizând metoda diferențială propusă de Freeman și Carroll, precum și metodele integrale Coats-Redfern, respectiv Reich-Levi, dar și „modelele cinetice” care pot da informații referitoare la procesul de nucleație.

VIII. 1 Metode de evaluare a parametrilor cinetici

Se pleacă de la premisa că degradarea termică a materialelor poate fi considerată o reacție în sistem solid-gaz, care schematic poate fi reprezentată astfel:



Cu A s-a notat materialul solid supus analizei, B- produsul solid intermediar care se formează în timpul degradării și cu C- produsul volatil rezultat în timpul procesului.

Admițând că reacția este de ordinul n, viteza de reacție respectă o lege cinetică de forma:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^n \quad (8.1)$$

Notând cu W_∞ pierderea totală de masă, iar cu W_t - pierderea la timpul t, va fi dată de egalitatea:

$$W_r = W_\infty - W_t \quad (8.2)$$

W_t reprezentând chiar concentrația la un moment dat a reactantului.

Rezultă:

$$\frac{dW_t}{dt} = k \cdot W_r^n \quad (8.3)$$

Admițând creșterea liniară a temperaturii în timp, se îndeplinește condiția:

$$\frac{dT}{dt} = a \text{ și } dt = \frac{dT}{a} \quad (8.4)$$

Înlocuind dT în funcție de această egalitate, ecuația de viteză devine:

$$\frac{dW_t}{dT} = \frac{k}{a} \cdot W_r^n \quad (8.5).$$

În ecuația (8.5) dW_t/dT reprezintă viteza de reacție exprimată în $mg/^\circ C$.

Constanta de viteză depinde de temperatură după o lege de tip Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (8.6).$$

Ecuația de viteză capătă forma:

$$\frac{dW_t}{dT} = \frac{A}{a} \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \cdot W_r^n \quad (8.7)$$

care stă la baza metodelor de calcul a parametrilor cinetici din datele termogravimetrice.

Aplicarea relației sub formă diferențială sau integrală conduce la două *grupe de metode de evaluare a parametrilor cinetici: metode diferențiale și metode integrale*.

Metoda diferențială a fost dedusă de Freeman-Carroll și utilizează forma logaritmică a ecuației (8.7).

$$\ln \frac{dW_t}{dT} = n \ln W_r + \ln \frac{A}{a} - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (8.8)$$

Prin diferență rezultă:

$$\Delta \ln \frac{dW_t}{dT} = n \Delta \ln W_r - \frac{E_a}{R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \quad (8.9)$$

sau

$$\frac{\Delta \ln \frac{dW_t}{dT}}{\Delta \ln W_r} = n - \frac{E_a}{R} \frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln W_r} \quad (10)$$

Trasând conform ecuației (8.10) graficul $\left(\Delta \ln \frac{W_t}{dT} \right) / \Delta \ln W_r = f(\Delta(1/T) / \Delta \ln W_r)$ din panta drepte se poate calcula energia de activare E_a și din interceptul la origine se obține ordinul de reacție n .

Metodele integrale pornesc tot de la expresia (8.7), efectuând integrarea se obține:

$$\int \frac{dW_t}{W_r^n} = \frac{A}{a} \int e^{-\frac{E_a}{RT}} dt \quad (8.11).$$

Prima integrală este directă, având soluții diferite pentru $n=1$ și $n \neq 1$.

Pentru $n=1$ rezultă:

$$\int_0^{W_t} \frac{dW_t}{W_r} = \ln \frac{W_\infty}{W_\infty - W_t} = -\ln(1-\alpha) \quad (8.12)$$

unde prin α , s-a notat gradul de transformare dat de raportul W_t/W_∞ .

Pentru $n \neq 1$ avem:

$$\int_0^{W_t} \frac{dW_t}{(W_\infty - W_t)^n} = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \quad (8.13).$$

Rezolvarea integralei exponențiale, nefiind directă, prezintă o serie de dificultăți și în consecință se obțin soluții aproximative. În funcție de aceste soluții, se cunosc în literatura de specialitate o serie de propuneri pentru metode integrale.

Coats-Redfern utilizând o metodă de integrare succesivă a obținut următoarele relații:

Pentru $n=1$

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{A \cdot R}{a \cdot E_a} \cdot \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (8.14)$$

Pentru $n \neq 1$

$$\ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2 \cdot (1-n)} \right] = \ln \frac{A \cdot R}{a \cdot E_a} \cdot \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (8.15).$$

Reprezentând grafic raportul $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ în funcție de $1/T$, rezultă o dreaptă din a cărei pantă poate fi calculată energia de activare pentru $n=1$, iar atunci când ordinul de reacție este diferit de unu se urmărește dependența $\ln[(1-(1-\alpha)^{1-n})/T^2(1-n)]$ funcție de $1/T$.

Având în vedere faptul că soluția integralei exponențiale, este dată de suprafața de sub curbă, în coordonatele respective (variația gradului de transformare în funcție de temperatură), fig. 8.1, Reich și Levi propun următoarea expresie pentru energia de activare:

$$E_a = \ln \frac{A_I + A_{II}}{A_I} \cdot \frac{R \cdot T_1 T_2}{T_2 - T_1} \quad (8.16)$$

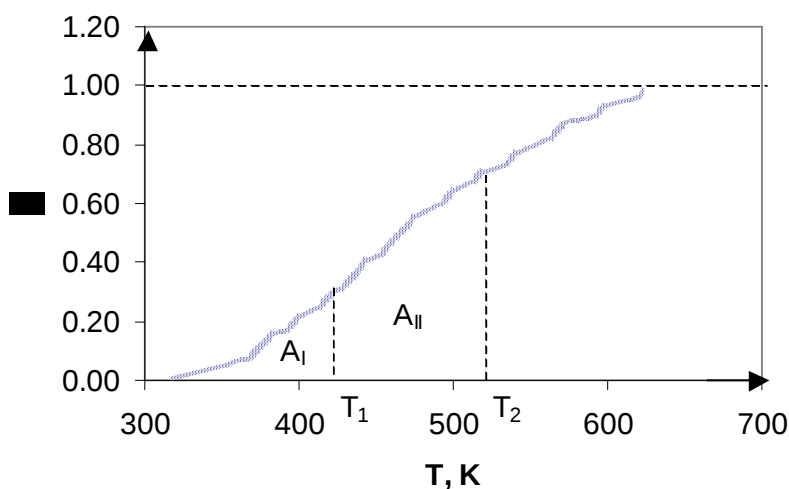


Fig.8.1 Variația gradului de transformare cu temperatura

Această metodă integrală este importantă pentru studiul reacțiilor de degradare a materialelor întrucât permite evaluarea variației energiei de activare cu gradul de transformare.

Dezavantajul metodelor integrale este că, presupun cunoașterea ordinului de reacție, încât este de preferat ca ele să se aplice pentru verificarea energiilor de activare evaluate prin metodele diferențiale, altfel necesitând calcule succesive pentru stabilirea ordinului de reacție.

Discuțiile prezentate anterior se bazează pe modelul cinetic „al ordinului de reacție”, caracteristic sistemelor omogene. Un studiu riguros presupune includerea procesului de nucleație, în acest scop se poate aplica metoda propusă de Vyazovkin care implică utilizarea termogramelor înregistrate la trei sau mai multe viteze de încălzire. Această metodă constă în aplicarea funcției de conversie generală care ține cont de formarea și

creșterea germenilor fazei noi. În funcție de procesul de nucleație care poate avea loc superficial sau în volum, cu o creștere lentă sau rapidă, funcția de conversie poate avea diferite expresii (tabelul 1). Aplicarea metodei propuse de Vyazovkin permite și stabilirea dependenței energiei de activare cu gradul de conversie.

Tabel 1 – Setul de modele de reacție aplicat pentru a descrie descompunerea termică a solidelor

Model de reacție	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
1 Legea puterii	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
2 Legea puterii	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
3 Legea puterii	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
4 Legea puterii	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
5 Difuziune unidimensională	$1/2\alpha^{-1}$	α^2
6 Mampel (ordinul I)	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
7 Avrami - Erofeev	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
8 Avrami - Erofeev	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
9 Avrami - Erofeev	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
10 Difuziune tridimensională	$2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
11 Sferă de contracție	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
12 Cilindru de contracție	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$

Bibliografie

1. Murgulescu I.G., Segal E., Oncescu T, „Introducere în chimie fizică – Cinetică chimică”, vol II-2, Ed. Academiei București, 1981.
2. Schneider I. A., „Cinetică chimică”, Ed. Didactică și pedagogică, București 1974.
3. Hurduc Natalia, „Chimie fizică – Cinetică chimică și sisteme disperse”, Institutul Politehnic Iași 1985.
4. Isac Victor, Hurduc Natalia, „Cinetică chimică și cataliză”, Ed. Știința Chișinău 1994.
5. G. Lisa, N. Hurduc, “Cinetică chimică”, editura Performantica, 2006.
6. Jantschi L, „Chimie fizică. Experimente de analiză chimică și instrumentală”, Ed. Amicii Cluj-Napoca 2003.
7. Ungureșan M. L., „Chimie fizică. Experimente de cinetică chimică și dinamică moleculară” . Amicii Cluj-Napoca 2003.
8. Baldea I., „Cinetică chimică aplicată” Cluj-Napoca, Ed. Universității Babes-Bolyoi 1997.
9. Segal E., Răzuș D.M., Ionescu N.I., Sălăgeanu I.N., „Cinetica reacțiilor catalitice eterogene” vol I, Ed. Academiei Române București 1992.
10. Segal E., Iditoiu C., Doca N., Fătu D., „Cataliză și catalizatori”, Ed. Facla Timisoara 1969.
11. Hurduc Natalia, „Chimie fizică – Cinetică chimică și sisteme disperse”, Institutul Politehnic Iași 1985.
12. Isac Victor, Hurduc Natalia, „Cinetică chimică și cataliză”, Ed. Știința Chișinău 1994.
13. Segal E., Fătu D., „Introducere în cinetica neizotermă”, Ed. Academiei București 1983.
14. Gabriela Lisa, Ecaterina Avram, G. Paduraru, Marinela Irimia, Natalia Hurduc, N. Aelenei, Polymer Degradation and Stability, 82(1), 73 (2003).
15. Carmen Rosca, I.M. Popa, Gabriela Lisa, Gabrielle Charlotte Chitanu, Carbohydrate Polymers, 62, 35 (2005).
16. G. Lisa, Probleme de chimie fizică, editura Performantica, 2008.
17. Hurduc N., Prajinaru M., Donose B., Pavel D., Hurduc Natalia, Polym.Degrad. and Stab., 72, 441 (2001).

18. Prajinaru M., Hurduc Natalia, Alazaroaie S., Catanescu O., Hurduc N, Eur. J. Chem., 4, 1 (2003).
19. Hurduc Natalia, Prajinaru M., Hurduc N., Alazaroaie, Materiale Plastice, 30(4), 231 (2002).
20. Kiperman S.L., „Osnovi himiescoi kinetki ghetero ghermosu Katalize”, Izd. Himia, Moskva 1979.
21. Furnica D., Schneider I.A., Die Makromol. Chem. Bond 102, 182 (1967).
22. Vyazovkin S., Dranca I., Fan X., Advincula R., J. Phys. Chem. B., 108, 11672, 2004.
23. Vyazovkin S., Dranca I., Fan X., Advincula R., Macromol. Rapid. Commun., 25, 498 (2004).