

CINETICA REACȚIILOR SIMPLE ȘI COMPLEXE

1. Considerații teoretice

Cinetica chimică studiază viteza și mecanismul reacțiilor chimice.[39] Viteza de reacție este definită drept variația cantității de substanță în unitatea de timp, raportată de obicei la volumul sistemului. Dacă volumul este constant, cantitatea de substanță (număr de moli) raportată la volum fiind concentrația molară (c_i), viteza de reacție în raport cu substanța i se poate scrie:

$$v_i = \pm \frac{dc_i}{dt} \quad (1)$$

Pentru o reacție dată, viteza de reacție astfel definită va fi diferită pentru fiecare substanță participantă la reacție. Semnul se ia „+” pentru produșii de reacție, pentru care:

$$\frac{dc_i}{dt} > 0 \quad (2)$$

și negativ pentru reactanți, concentrațiile pe unitatea de timp fiind exprimate în mol/l·s sau mol/l·h.[40]

Uneori se folosește o viteză de reacție unică pentru toți participanții la reacție, introducând o variabilă de conversie unică x , obținută prin raportarea concentrației unei substanțe la coeficientul ei stoichiometric din ecuația chimică, ν_i , convenind ca semnul acestor coeficienți să se ia pozitiv pentru produși și negativ pentru reactanți:

$$x = \frac{c_i}{\nu_i} \quad (3)$$

Folosind variabila de conversie, viteza de reacție se poate scrie simplu:

$$v = \frac{dx}{dt} \quad (4)$$

această viteză fiind de data asta unică.

Factorii care influențează viteza de reacție sunt foarte numeroși: concentrațiile substanțelor, temperatura, presiunea, solventul, prezența unor substanțe cu acțiune catalitică, inhibitoare, etc. Legea vitezei pentru o reacție chimică scoate în evidență influența concentrației asupra vitezei de reacție. Pentru o reacție de forma:



de obicei legea vitezei este de forma:

$$r = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B} \cdot \dots \quad (6)$$

Constanta de viteză k este independentă de concentrații, nu depinde de timp în cazul reacțiilor simple, dar depinde de toți ceilalți factori care influențează viteza de reacție, de exemplu temperatura, catalizatorii, etc.[36] Puterile la care apar concentrațiile în legea vitezei, n_i , se numesc ordine de reacție parțiale, în raport cu substanțele respective. *Ordinul de reacție global n*, este suma acestora:

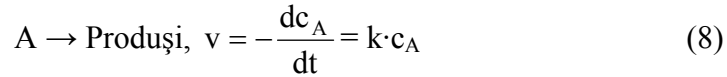
$$n = n_A + n_B + \dots \quad (7)$$

Aceste ordine de reacție nu sunt în general identice cu coeficienții stoechiometrici din ecuația reacției (exceptând reacțiile elementare), fiind mărimi care se stabilesc experimental; ele pot fi numere întregi, dar și fracționare, pozitive, dar și negative. În reacțiile simple, legea vitezei cuprinde doar concentrațiile reactanților.

Pentru reacțiile de ordin subunitar, există un moment când unul din reactanți (sau toți) se consumă în întregime, adică reacția este completă, în schimb pentru reacții cu $n \geq 1$ nu există un timp finit de încheiere a lor. Pe măsură ce concentrațiile reactanților se micșorează, scade și viteza de reacție,

astfel că ar trebui un timp infinit pentru ca reacția să se sfârșească. Pentru caracterizarea duratei reacțiilor se utilizează *timpul de înjumătățire* $t_{1/2}$. Acesta se definește ca timpul în care concentrația unui reactant se reduce la jumătate. Când reacțanții nu sunt în raport stoechiometric, acest timp se referă la reactantul aflat în deficit, care s-ar consuma primul, reactantul limitativ.

O reacție simplă de ordinul 1 este o reacție de forma:



Prin integrare se găsește variația concentrației reactantului în timp:

$$v = \frac{dx}{dt} = kx, x = c_A = c_A^0 (1 - e^{-kt}) \quad (9)$$

unde c_A^0 este concentrația reactantului A în momentul inițial. Concentrația transformată x crește în timp după ecuația (4). Timpul de înjumătățire se obține din ecuația (9) punând $x = c_A^0/2$:

$$\frac{1}{2} = 1 - e^{-kt}, e^{-kt} = \frac{1}{2}, t = 0.693/k \quad (10)$$

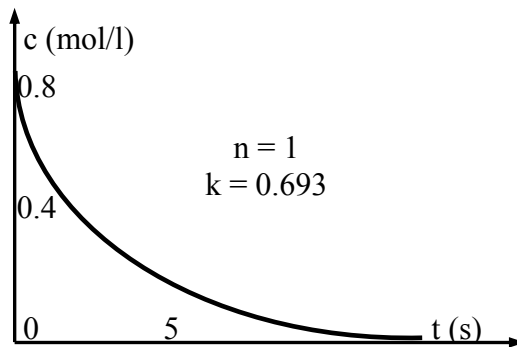


Fig. 1: Variația concentrației reactantului într-o reacție de ord. 1

Pentru reacțiile de ordinul 2, relațiile analoge sunt:

$$c_A = \frac{c_A^0}{1 + k \cdot c_A^0 \cdot t} = \frac{x}{k \cdot c_A^0 \cdot t}, t_{1/2} = 1/(k \cdot c_A^0) \quad (11)$$

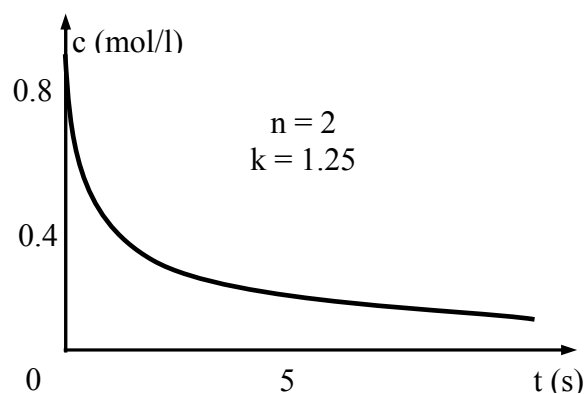


Fig. 2: Variația concentrației reactantului într-o reacție de ord. 2

Reacțiile simple de tipul celor discutate mai sus sunt destul de rare în practică; de obicei avem de-a face cu *reacții complexe*, constituite din mai multe reacții simple, care se desfășoară în paralel, succesiv, în sensuri opuse, etc.[28] Ecuatiile lor cinetice sunt adesea foarte complicate. Să urmărim exemplul unor *reacții succesive*, adică reacții în care produșii unei etape devin reactanți în etapa următoare. Cazul cel mai simplu este cel a două reacții succesive de ordinul 1:

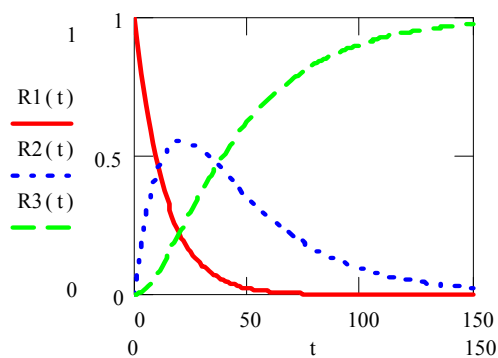


Fig. 3: Cinetica reacțiilor consecutive

În timp ce concentrația reactantului inițial A scade exponențial în timp ca și într-o reacție simplă de ordinul 1, substanța intermediară B își va mări concentrația în perioada inițială a reacției, pentru ca apoi să se consume. Deci curba (fig. 3) care reprezintă variația concentrației acestei substanțe în timp va prezenta un maxim. În sfârșit, concentrația produsului final C va prezenta o creștere mai continuă, dar mai lentă la început, până la formarea unei cantități apreciabile de B, curba respectivă prezentând un punct de inflexiune.

Ecuatiile care dau concentrațiile acestor substanțe în timp sunt:

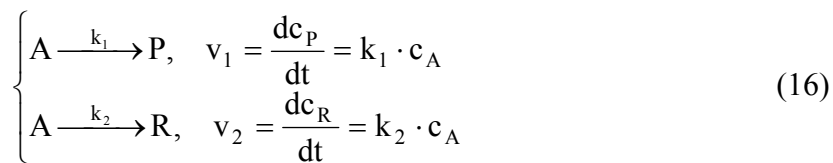
$$c_A = c_A^0 e^{-k_1 t} \quad (13)$$

$$c_B = k_1 c_A^0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) / (k_2 - k_1) \quad (14)$$

$$c_C = c_A^0 \left[1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + k_1 \cdot \frac{e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right] \quad (15)$$

Poziția și înălțimea maximului pentru B depinde de raportul celor două constante de viteză, k_1 și k_2 . Dacă $k_1 \gg k_2$, adică prima reacție este mai rapidă și a doua este mai lentă, se va obține o concentrație relativ ridicată de B, iar viteza globală de obținere a produsului final C va fi determinată de viteza reacției a 2-a, a reacției lente. Dacă din contră, $k_2 \gg k_1$, intermediarul B nu se poate acumula în cantități apreciabile, iar viteza de reacție globală este determinată de viteza primei reacții.

Reacțiile care pornind de la aceeași reactanți conduc la produși diferiți, se numesc *reacții gemene* (fig. 4).



Viteza totală de reacție se obține prin însumare:

$$v = \frac{dc_P}{dt} + \frac{dc_R}{dt} = (k_1 + k_2)c_A \quad (17)$$

Pentru $k_1 \gg k_2$, $v = k_1 \cdot c_A$.

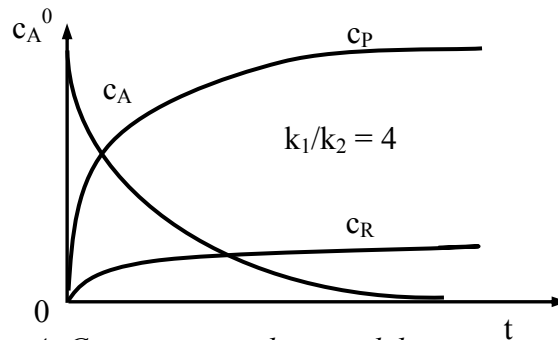
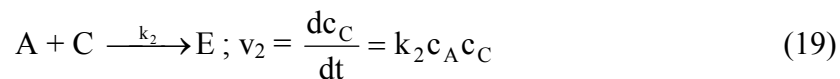


Fig. 4: Cinetica reacțiilor paralele

Reacțiile *concurrente* (*competitive*) sunt de tipul:



Viteza globală este:

$$v = c_A (k_1 c_B + k_2 c_C) \quad (20)$$

Reacțiile gemene și reacțiile concurrente se mai numesc și reacții paralele.

2. Echipamente utilizate

Se vor obține, folosind disponibilitățile grafice ale unui calculator PC, curbele care reprezintă variațiile concentrațiilor unor substanțe participante la reacții chimice.

Pentru simularea cineticii unei reacții chimice se va folosi un program software care poate fi rulat la adresa: http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics.

Se utilizează limbajul *php* (post processed hypertext). Pot fi utilizate calculatoare cu sistem de operare Windows și Microsoft Internet Explorer ≥ 4.0 , pentru a putea rula toate fișierele *.htm*.

3. Algoritmul de lucru

3.1. Se lansează programul în execuție cu ajutorul unui browser (Internet Explorer, Konqueror, Mozzilla) de la adresa:

http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics/.

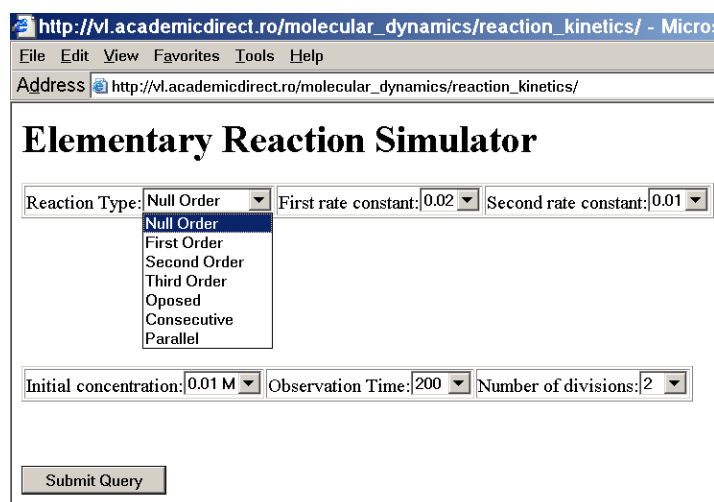


Fig. 5: Fereastra principală

http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics/

3.2. Se alege tipul de reacție: reacție de ordin zero, unu, doi sau trei, reacții opuse, consecutive sau paralele.

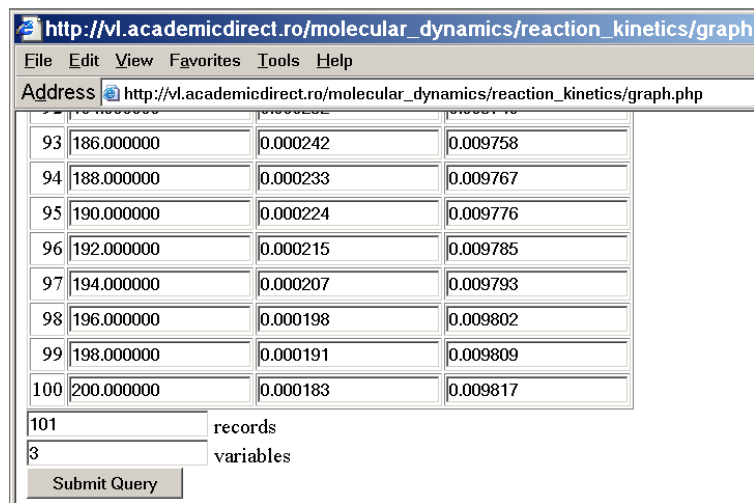
3.3. Se fixează valoarea constantelor de viteză, concentrația inițială a reactanților precum și timpul de observare al reacției și numărul de diviziuni necesar pentru trasarea graficului experimental;

3.4. Se generează șirul de date experimentale obținute prin simularea matematică a cineticii de reacție (fig. 5). Datele pot fi modificate în funcție de

valorile pe care vrea să le introducă utilizatorul programului (datele introduse pot proveni de la determinări experimentale).

Funcțiile matematice utilizate reprezintă concentrația la un moment dat a reactanților, intermediarilor de reacție sau a produșilor de reacție, variabila “x” reprezentând timpul, variabila “c” reprezintă concentrația și k , k_1 , k_2 fiind constantele de viteză. Expresiile formelor integrate a legilor de viteză sunt exprimate pentru reacții de ordin zero, unu, doi, trei, reacții opuse, consecutive și paralele.

Pentru o reacție de ordin unu ($k = 0,02 \text{ s}^{-1}$, $c_A^0 = 0,01 \text{ mol/l}$, timp de observare $t = 200 \text{ s}$) rezultă datele din fig. 6:



93	186.000000	0.000242	0.009758
94	188.000000	0.000233	0.009767
95	190.000000	0.000224	0.009776
96	192.000000	0.000215	0.009785
97	194.000000	0.000207	0.009793
98	196.000000	0.000198	0.009802
99	198.000000	0.000191	0.009809
100	200.000000	0.000183	0.009817

101 records
3 variables
Submit Query

Fig. 6: Date obținute pentru o reacție de ordin 1
http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics/graph.php

3.5. Datele din fig. 6 se introduc într-un program de reprezentare grafică (fig. 7):

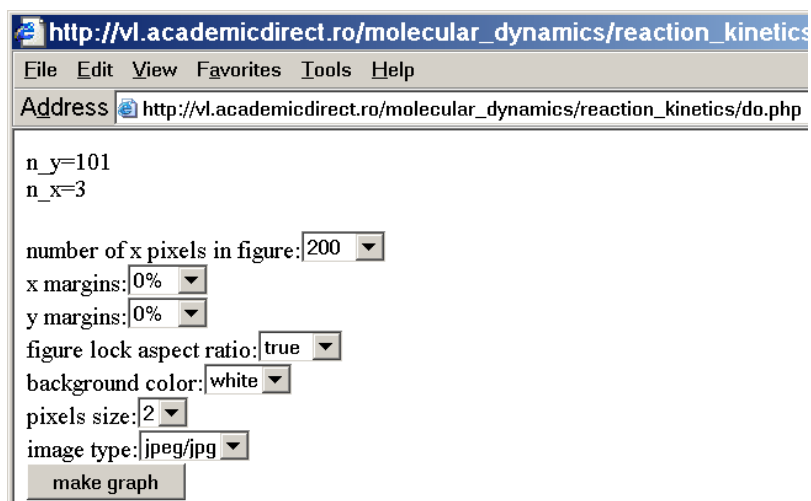


Fig. 7: Caracteristicile reprezentării grafice

http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics/do.php

Programul este alcătuit astfel încât să se poată alege caracteristicile reprezentării grafice: număr de pixeli, margini, fundal, mărimea pixelului, tipul de imagine.

3.6. Pe baza acestor caracteristici bine stabilite utilizatorul poate să realizeze graficul prin rularea programului.

3.7. Se rulează programul pentru toate tipurile de reacții. De exemplu, pentru reacții consecutive ($k_1 = 0,02 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0,01 \text{ s}^{-1}$, concentrația inițială a reactantului $c_A^0 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, timp de observare $t = 200 \text{ s}$) și se obține graficul din fig.

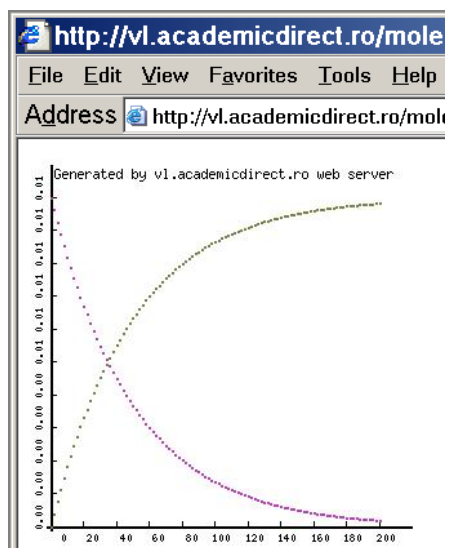


Fig. 8: Reacții consecutive

http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/reaction_kinetics/plot.php

3.8. Graficul obținut poate fi salvat într-un fișier în calculator așa cum se poate observa în fig. 9.

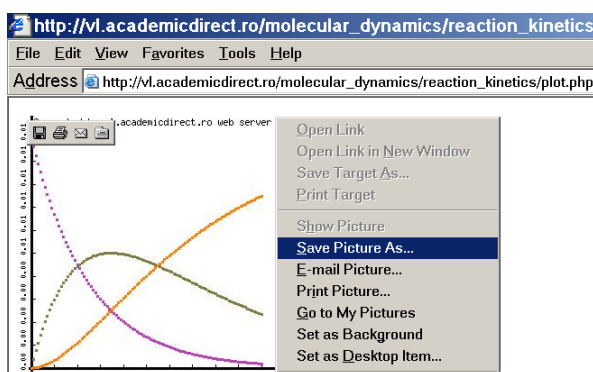


Fig. 9: Reprezentarea grafică a unei reacții consecutive de ordin întâi

4. Interpretarea rezultatelor

Pentru reacțiile de ordinul zero, 1, 2 și 3 se vor alege câte 3 valori diferite ale constantei de viteză k , scara timpului alegându-se astfel încât curba de

variație a concentrației substanței inițiale să ajungă până aproape de zero. Se vor folosi aceleași valori k pentru cele două tipuri de reacție.

Pentru fiecare constantă de echilibru se va citi aproximativ de pe grafic timpul de înjumătățire și timpul în care concentrația se reduce la $1/4$ și $1/8$ din valoarea inițială. Rezultatele se vor trece în tabelul 1.

Tabelul 1: Calculul timpilor de înjumătățire

K	Reacții de ordinul 1			Reacțiile de ordinul 2		
	$t_{1/2}$	$t_{1/4}$	$t_{1/8}$	$t_{1/2}$	$t_{1/4}$	$t_{1/8}$

Comparați vitezele reacțiilor de ordinul 1 și 2 pentru aceeași valoare a concentrației inițiale și a constantei de viteză. Care sunt mai rapide?

Comparați timpii de înjumătățire succesivi: $t_{1/2}$, $t_{1/2} - t_{1/4}$, $t_{1/4} - t_{1/8}$ pentru cele două tipuri de reacții. Ce concluzii trageți?

Pentru reacții succesive alegeți 4 perechi de parametri k_1 și k_2 , astfel încât raportul celor două constante să fie diferit (atât subunitar cât și supraunitar). Citiți poziția maximului pentru concentrația $c_{\text{intermediar}}$ ($c_{B_{\text{max}}}$) (timpul și valoarea concentrației) și introduceți-le în tabelul 2.

Tabelul 2: Determinarea concentrației maxime a intermediarului de reacție

k_1	k_2	$t_{1/2}$	t_{max}	$c_{B,\text{max}}$	reacția lentă

Ce concluzii trageți?

Pentru reacții paralele alegeți 4 perechi de parametri k_1 și k_2 , astfel încât raportul celor două constante să fie diferit (atât subunitar cât și supraunitar). Citiți poziția maximului pentru concentrația c_P și c_R precum și timpul de înjumătățire și introduceți-le în tabelul 3.

Tabelul 3: Determinarea concentrațiilor maxime pentru c_P și c_R

k_1	k_2	$t_{1/2}$	$c_{P,max}$	$c_{R,max}$	reacția lentă
-------	-------	-----------	-------------	-------------	---------------

Ce concluzii trageți?

5. Întrebări de verificare

1. Reacția de ordinul I : $A \rightarrow$ produși, are constanta de viteză $k = 0,66 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Concentrația inițială a substanței A fiind $0,5 \text{ mol/l}$, se cere:

- viteza de reacție;
- timpul de înjumătățire;
- dacă concentrația a crescut de trei ori cât va deveni viteza de reacție.

2. Alege răspunsul corect !

Moleculele activate sunt :

- moleculele care sunt orientate pe anumită direcție ;
- moleculele care au o energie mai mare sau egală cu energia de activare;
- moleculele care se ciocnesc.

3. Într-o reacție de forma : $A \rightarrow$ produși, unei creșteri de 3 ori a concentrației reactantului îi corespunde de același număr de ori creșterea vitezei de reacție.

Să se stabilească:

- ordinul de reacție;
- valoarea vitezei de reacție, dacă concentrația compusului $[A] = 0,1 \text{ mol/l}$ și $t_{1/2} = 693 \text{ s}$.