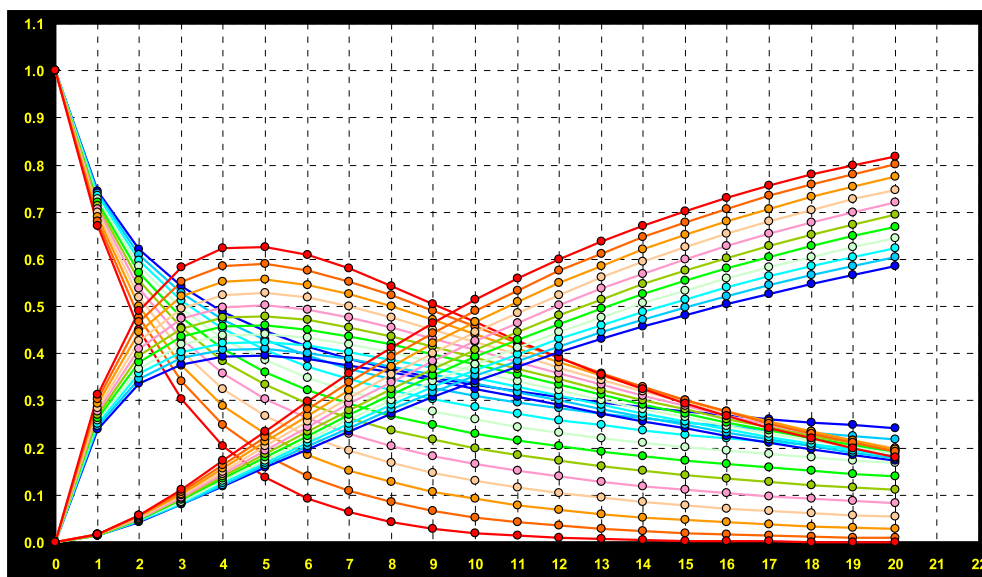


Leonard MIHALY COZMUȚA

CINETICĂ CHIMICĂ ȘI FENOMENE DE ABSORBȚIE



U.T.PRESS
Cluj-Napoca, 2025
ISBN 978-606-737-756-9

Leonard MIHALY-COZMUȚA

**CINETICĂ CHIMICĂ
ȘI
FENOMENE DE ABSORBȚIE**



U.T. PRESS

Cluj-Napoca, 2025

ISBN 978-606-737-756-9



Editura U.T.PRESS
Str. Observatorului nr. 34
400775 Cluj-Napoca
Tel.: 0264-401.999
e-mail: utpress@biblio.utcluj.ro
www.utcluj.ro/editura

Recenzia: Prof.dr. Anca Peter
Conf.dr. Camelia Nicula

Pregătire format electronic on-line: Gabriela Groza

Copyright © 2025 Editura U.T.PRESS
Reproducerea integrală sau parțială a textului sau ilustrațiilor din această carte
este posibilă numai cu acordul prealabil scris al editurii U.T.PRESS.

ISBN 978-606-737-756-9

CUPRINS

CINETICĂ CHIMICĂ

1. NOȚIUNI CINETICE INTRODUCTIVE.....	6
1.1. Clasificarea reacțiilor chimice.....	6
1.2. Legile transformărilor chimice.....	8
1.3. Legea cinetică. Ordin de reacție și molecularitate.....	10
2. CINETICA REACȚIILOR SIMPLE.....	14
2.1. Reacții de ordin 0.....	14
2.2. Reacții de ordin 1.....	20
2.3. Reacții de ordin 2.....	26
2.4. Cazul general: reacții de ordin n.....	32
3. CINETICA REACȚIILOR COMPUSE.....	38
3.1. Cinetica reacțiilor reversibile.....	38
3.1.1. Reacția directă de ordin 1 și reacția inversă de ordin 1.....	38
3.1.2. Reacția directă de ordin 0 și reacția inversă de ordin 1.....	45
3.1.3. Reacția directă de ordin 1 și reacția inversă de ordin 0.....	52
3.1.4. Reacția directă de ordin 0 și reacția inversă de ordin 0.....	57
3.1.5. Cazul general: reacția directă de ordin n_1 și reacția inversă de ordin n_2	62
3.2. Cinetica reacțiilor paralele.....	71
3.2.1. Reacții paralele gemene de ordin 1.....	71
3.2.2. Reacții paralele gemene de ordin 1 și 0.....	78
3.2.3. Reacții paralele gemene de ordin 0 și 1.....	85
3.2.4. Reacții paralele gemene de ordin 0 și 0.....	91
3.2.5. Cazul general: reacții paralele gemene de ordin n_1 și n_2	96
3.3. Cinetica reacțiilor succesive.....	106
3.3.1. Reacții succesive de ordin 1.....	106
3.3.2. Cazul general: reacții succesive de ordin n_1 și n_2	115
3.4. Cinetica reacțiilor cu preechilibru.....	122
3.4.1. Reacții cu preechilibru de ordin 1.....	122
3.4.2. Cazul general: reacții cu preechilibru de ordin n_1 , n_2 și n_3	130
3.5. Cinetica reacțiilor bimoleculare de ordin 2.....	136
3.6. Cazul general: reacții ireversibile cu doi reactanți.....	142
4. INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE.....	150
4.1. Teoria complexului activat. Ecuația lui Arrhenius. Energia de activare.....	150
4.2. Determinarea valorii energiei de activare.....	158

5. CINETICA REACȚIILOR CATALITICE ȘI AUTOCATALITICE.....	160
5.1. Reacții catalitice omogene cu un singur reactant.....	162
5.2. Reacții catalitice omogene cu doi reactanți.....	167
5.3. Reacții autocatalitice.....	176
6. CINETICA REACȚIILOR ENZIMATICE.....	183
6.1. Cinetica reacțiilor enzimatică cu un substrat.....	183
6.2. Inhibarea reacțiilor enzimatică.....	189
6.2.1. Inhibarea competitivă a reacțiilor enzimatică cu un substrat.....	189
6.2.2. Inhibarea necompetitivă a reacțiilor enzimatică cu un substrat.....	196
6.2.3. Inhibarea combinată a reacțiilor enzimatică cu un substrat.....	202
6.3. Efectul pH-ului asupra reacțiilor enzimatică cu un substrat.....	210
6.4. Cinetica reacțiilor enzimatică cu două substraturi.....	217
6.4.1. Cinetica reacțiilor enzimatică cu două substraturi - mecanismul 1.....	217
6.4.2. Cinetica reacțiilor enzimatică cu două substraturi - mecanismul 2.....	225
7. CATALIZA HETEROGENĂ.....	233
7.1. Etapele procesului catalitic heterogen.....	233
7.2. Izoterma de absorbție Langmuir.....	236
7.3. Modelul cinetic Langmuir-Hinshelwood.....	237
7.4. Modelul cinetic Eley-Rideal.....	245
8. CINETICA REACȚIILOR FOTOCHIMICE.....	253
8.1. Energia radiațiilor electromagnetice.....	253
8.2. Legile reacțiilor fotochimice.....	255
8.3. Radicali liberi.....	258
8.4. Cinetica reacției de fotosinteză a acidului clorhidric din elemente.....	260
8.5. Fotosensibilizatori. Reacții fotosensibilizate.....	264
8.6. Reacții chemiluminiscente.....	265
FENOMENE DE ABSORBȚIE	
9. PROCESE DE ABSORBȚIE ÎN SISTEME HETEROGENE LICHID-SOLID.....	272
9.1. Etapele procesului de absorbție.....	273
9.2. Factorii care afectează capacitatea de absorbție.....	274
9.3. Activarea inițială a absorbantului.....	275
9.4. Influența pH-ului asupra absorbției.....	275
9.5. Selectivitatea materialelor absorbante.....	277
10. MODELAREA IZOTERMELOR DE ABSORBȚIE.....	279
10.1. Izoterma lui Langmuir.....	281
10.2. Izoterma lui Freundlich.....	287
10.3. Izoterma Dubinin–Radushkevich.....	291
10.4. Izoterma lui Temkin.....	294

10.5. Izoterma BET.....	296
11. MODELAREA CINETICII DE ABSORBȚIE.....	301
11.1. Modelul absorbției de pseudo - ordinul unu.....	301
11.2. Modelul absorbției de pseudo - ordinul doi.....	305
11.3. Modelul cinetic Elovich.....	309
11.4. Modelul cinetic difuzional Weber – Morris.....	313
11.5. Modelul difuziei prin porii absorbantului.....	317
11.6. Modelul difuziei parabolice în pori.....	322
11.7. Modelul difuziei prin suprafața particulei.....	325
11.8. Modelul difuziei heterogene.....	326
11.9. Modelul transferului extern de masă.....	330
11.10. Modele cinetice difuzionale în interiorul particulelor de absorbant.....	331
11.11. Modelul difuziei prin filmul de lichid (Yao-Chen).....	335
12. ASPECTE TERMODINAMICE ALE PROCESELOR DE ABSORBȚIE.....	339
13. ASPECTE MATEMATICE UTILIZATE ÎN MODELAREA PROCESELOR CINETICE.....	340
13.1. Tabel cu formule de derivare și integrare.....	340
13.2. Determinarea coeficienților modelului de regresie liniară aplicând metoda celor mai mici pătrate.....	342
13.3. Evaluarea calității modelului de regresie liniară.....	346
13.4. Analiza ANOVA a dreptei de regresie.....	348
14. ANEXE.....	352
14.1. Centralizator ecuații cinetice.....	352
14.2. Centralizator izoterme de absorbție.....	359
14.3. Centralizator modele cinetice de absorbție.....	360
15. BIBLIOGRAFIE.....	362

1. NOȚIUNI CINETICE INTRODUCTIVE

1.1. Clasificarea reacțiilor chimice

Reacțiile chimice reprezintă procese de transformare a reactanților în produși de reacție. Reactanții sunt substanțele chimice inițiale care după ce sunt puse în contact (în anumite condiții) vor participa la o reacție chimică, ducând la formarea altor substanțe denumite produși de reacție. O reacție chimică presupune scindarea structurii inițiale a reactanților și rearanjarea atomilor în structuri noi caracteristice produșilor de reacție.

Această rearanjare presupune atât ruperea unor legături existente în structura reactanților cât și formarea unor legături noi în cadrul structurii produșilor de reacție. Tăria legăturilor care se rup și a celor care se formează, generează efectul termic care însoțește orice reacție chimică.

Studiul reacțiilor chimice are ca scop obținerea unor informații care să permită implementarea lor în practică pentru obținerea unor substanțe utile. Studiul reacțiilor chimice se realizează pe două nivele:

1. Cinetica chimică consideră evoluția în timp a reacțiilor chimice între cele două situații extreme: faza inițială de demarare a reacției chimice (realizată prin punerea în contact a reactanților sau prin atingerea condițiilor care să permită demararea reacției chimice) și faza finală (corespunzătoare unei sări staționare în care concentrațiile substanțelor chimice nu variază în timp). Cinetica chimică urmărește în principal determinarea vitezei de reacție și a modului în care diferiți factori influențează sau pot influența această viteză de reacție. Viteza de reacție reprezintă variația concentrațiilor (cantităților) reactanților sau produșilor de reacție în timp.

2. Termodinamica chimică studiază transformările chimice considerând doar starea inițială și finală a sistemului chimic, stări în care concentrațiile reactanților și produșilor de reacție nu variază în timp, putând fi considerate stări de echilibru (staționare).

Ambele abordări ajută la determinarea **mecanismului reacției chimice** care reprezintă succesiunea reacțiilor elementare care au loc în proces, cu respectarea stoechiometriei generale a procesului.

Ecuatia chimică este o reprezentare a reacției chimice, în care se utilizează formulele chimice ale reactanților (în partea stângă) și ale produșilor de reacție (în partea dreaptă) precum și sensul de desfășurare (simbolizat prin săgeată). În fața formulelor se trec **coeficienții stoechiometrici** corespunzători. Această reprezentare globală a reacției chimice nu furnizează informații legate de mecanismul reacției. O reacție chimică poate decurge prin intermediul unui număr mai ridicat de reacții elementare care prin însumare algebrică duce la obținerea reacției chimice globale. **O reacție elementară este caracterizată de o singură energie de activare**. Pentru stabilirea mecanismului de reacție sunt necesare obținerea unor informații calitative și cantitative suplimentare legate de natura speciilor intermediare implicate.

Clasificarea reacțiilor chimice se poate realiza în baza mai multor criterii:

(1) în funcție de viteza de desfășurare a reacțiilor chimice, acestea pot fi:

- reacții rapide (instantanee): $\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(aq)}$
- reacții moderate (de ordinul minutelor sau orelor): $\text{Zn(s)} + 2\text{HCl(aq)} \rightarrow \text{ZnCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$
- reacții lente (de ordinul zilelor): $\text{Fe(s)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{FeO(s)}$

(2) în funcție de efectul termic asociat reacției chimice:

- reacții exoterme: $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(aq)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2\text{(aq)} + \text{căldura (Q)}$
- reacții endoterme: $\text{CaCO}_3\text{(s)} + \text{căldura (Q)} \rightarrow \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$

(3) în funcție de sensul de desfășurare a reacțiilor:

- reacții ireversibile: $\text{H}_2\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{HCl(g)}$
- reacții reversibile: $\text{N}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)} \leftrightarrow 2\text{NH}_3\text{(g)}$

(4) în funcție de numărul moleculelor de reactanți implicați:

- reacții monomoleculare: $\text{H}_2\text{O}_2\text{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)}$
- reacții bimoleculare: $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3\text{(g)}$
- reacții trimoleculare: $\text{CH}\equiv\text{CH(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3\text{(g)}$
- reacții de polimerizare: $n\text{A}=\text{B} \rightarrow \text{-(A-B)}_n\text{-}$
monomer polimer

(5) după modul de desfășurare, reacțiile chimice pot fi:

- reacții de adiție (combinare): $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$
- reacții de substituție (înlocuire): $\text{A} + \text{BC} \rightarrow \text{AB} + \text{C}$
- reacții de schimb (dublă înlocuire): $\text{AB} + \text{CD} \rightarrow \text{AC} + \text{BD}$
- reacții de descompunere: $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$

(un reactant se descompune în doi sau mai mulți produși de reacție)

(6) după numărul fazelor implicate în sistemul chimic:

- reacții omogene: atât reactanții cât și produșii de reacție au aceeași stare de agregare (faza comună)
- reacții heterogene: în sistem sunt implicate stări de agregare diferite. În acest caz o importanță deosebită o are suprafața de contact între cele două sau mai multe faze implicate

(7) după complexitatea reacțiilor chimice:

- reacții elementare: sunt reacțiile simple fără existența unor etape intermediare și fără implicarea unor compuși intermediari. Sunt caracterizate de o unică energie de activare.
- reacții complexe: care pot fi de echilibru, opuse, paralele, succesive, combinate

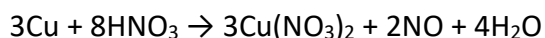
Clasificarea reacțiilor chimice mai poate fi făcută după multe alte considerente dintre care pot fi amintite natura speciilor chimice implicate, condițiile în care au loc reacțiile chimice, efectele care pot însoți reacțiile chimice:

- reacții anorganice
- reacții organice
- reacții cu formare de precipitate

- reacții cu formare de complecși
- reacții biochimice
- reacții nucleare
- reacții fotochimice (aceste reacții decurg doar în prezența unei radiații electromagnetice caracteristice)
- reacții chemiluminiscente (aceste reacții decurg cu emiterea unei radiații caracteristice)
- reacții catalitice (reacții care se desfășoară cu viteză semnificativă numai în prezența unor substanțe numite catalizatori)
- reacții redox (reacții care implică un transfer de electroni)
- reacții electrochimice

Sistemele electrochimice sunt împartite în două categorii: în prima categorie sunt incluse transformările substanțelor chimice sub acțiunea curentului electric (regim de electroliza) iar în a doua categorie sunt incluse sistemele care produc curentul electric prin transformarea chimică a substanțelor (regim de pile electrochimice).

O reacție chimică poate fi introdusă în mai multe categorii de clasificare. Spre exemplu dizolvarea cuprului într-o soluție de acid azotic poate fi considerată: moderată ca viteză, exotermă ca efect caloric, polimoleculară, heterogenă din punct de vedere al fazelor, autocatalitică (monoxidul de azot format în reacție are efect de catalizator), anorganică, de substituție a hidrogenului din acidul azotic cu cupru, de descompunere a acidului azotic cu formare de monoxid de azot, redox deoarece implică un transfer de electroni.



1.2. Legile transformărilor chimice

Reacțiile chimice uzuale respectă **legea conservării masei** (Mihail Lomonosov și Antoine Lavoisier) care se enunță astfel: "într-o reacție chimică masa sistemului rămâne constantă, suma maselor reactanților este egală cu suma maselor produșilor de reacție".

O variantă echivalentă a acestei legi este **legea conservării numărului de atomi**: "într-o reacție chimică numărul de atomi din reactanți este egal cu numărul de atomi din produșii de reacție". Această lege arată faptul că într-o reacție chimică (uzuală) nu se consumă sau nu se formează atomi ci are loc o spargere a structurii reactanților și o rearanjare a atomilor într-o nouă structură caracteristică produșilor de reacție.

În cazul reacțiilor nucleare de fisiune sau fuziune, legea de conservare a masei nu se respectă. În acest caz are loc o **transformare masă - energie**, conform legii de echivalență $E=mc^2$ enunțată de **Albert Einstein** (E reprezintă energia înmagazinată de masa m, c reprezintă viteza luminii în vid). În acest caz funcționează **legea conservării masei și energiei** care se poate enunța astfel: "În orice reacție chimică suma dintre masă și energie este constantă". Materia are două forme de existență masă și energie și se poate transforma din una în alta. Cantitatea totală a masei și energiei este constantă.

Legea proporțiilor simple (Joseph Louis Proust) arată faptul că "orice substanță sau compus chimic are aceeași compoziție indiferent de calea prin care a fost obținută. Toate moleculele unui compus sunt identice. Toți atomii unei specii chimice au aceeași masă".

"Într-un compus chimic elementele care îl compun se combină întotdeauna într-o unică proporție masică (strict determinată și invariabilă)".

Spre exemplificare, considerând molecula de apă H_2O , 16 grame de oxigen sunt combinați cu 2 grame de hidrogen. Raportul masic $O:H=16:2=8$ este unic determinat și invariabil indiferent de reacția chimică care are apă ca produs de reacție.

Legea proporțiilor multiple (John Dalton) arată faptul că "dacă aceeași cantitate a unui element se combină cu cantități diferite ale altui element cu formarea unor compuși chimici diferiți, atunci între cantități există rapoarte de numere întregi și mici".

Spre exemplificare considerăm diferiți oxizi ai azotului:

N_2O	2·14 g N	16 g O	$O:N=16:28= 8:14$	$m= 8$
NO	14 g N	16 g O	$O:N=16:14=16:14$	$2m=16$
NO_2	14 g N	2·16 g O	$O:N=32:14=32:14$	$4m=32$
N_2O_5	2·14 g N	5·16 g O	$O:N=80:28=40:14$	$5m=40$

În acest caz, în cei 4 compuși chimici considerați, 14 grame de azot se combină cu 8, 16, 32, respectiv 40 grame de oxigen. Rapoartele dintre cantitățile corespunzătoare de oxigen sunt numere întregi: 1, 2, 4 și 5.

$8:8=1$	N_2O
$16:8=2$	NO
$32:8=4$	NO_2
$40:8=5$	N_2O_5

O variantă a legii proporțiilor multiple a fost obținută în baza studierii reacțiilor chimice între substanțe gazoase. În acest caz, **legea volumelor constante** (Louis Gay-Lussac) are următorul enunț: "la presiune constantă, între volumele gazelor care reacționează și volumele gazelor care se formează există un raport de numere întregi și mici".

Toate aceste legi au la baza legea lui **Amedeo Avogadro** care spune că „volumele egale de gaze, aflate în aceleași condiții de temperatură și presiune, conțin același număr de molecule N ” $N=6.022 \cdot 10^{23}$ molecule/mol. În condiții normale de presiune (1 atmosferă) și temperatură ($0^\circ C$) un mol de gaz ideal ocupa volumul de 22.4 litri. Noțiunea de mol a fost introdusă de **Wilhelm Ostwald** și este foarte utilă în exprimarea rapoartelor de combinare ale substanțelor în cadrul reacțiilor chimice. **Molul** reprezintă cantitatea elementului exprimată în grame, egală cu masa atomică a elementului respectiv. În cazul substanțelor chimice formate din mai multe elemente, **molul** reprezintă cantitatea compusului exprimată în grame, egală cu suma maselor atomice a elementelor implicate (se ține cont și de proporțiile elementelor din formula chimică).

Spre exemplu: 1 mol de Cu are o masă de 63.546 grame. 1 mol de H_2O are o masă de $2 \cdot 1 + 16 = 18$ grame.

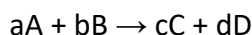
Echivalentul chimic. Legea echivalenților chimici

Echivalentul chimic sau **echivalentul gram** reprezintă cantitatea de substanță, exprimată în grame, care se poate combina sau care poate înlocui un 1 gram de hidrogen din combinațiile acestuia.

Legea echivalenților chimici spune că „**substanțele participă într-o reacție chimică (reacționează sau se formează) în cantități (sau volume) proporționale cu echivalenții lor chimici**”. Cu alte cuvinte: „**într-o reacție chimică, reactanții se consumă iar produșii de reacție se formează în același număr de echivalenți gram**”.

1.3. Legea cinetică. Ordin de reacție și molecularitate

Considerăm cazul general al unei reacții chimice omogene:



A, B = reprezintă reactanții

C, D = reprezintă produșii de reacție

a, b, c, d = reprezintă coeficienții stoichiometrici ai reacției chimice

Molecularitatea reprezintă suma coeficienților stoichiometrici ai reactanților implicați:

$$m = a + b$$

Viteza de reacție reprezintă variațiile cantităților de reactanți consumați în timp, respectiv variațiile cantităților de produși formați în timp, pe parcursul evoluției reacției chimice. Variațiile numărului de moli formați sau consumați în reacția chimică se raportează la volumul în care are loc reacția chimică:

$$v_A = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} \quad \text{viteza de consum a reactantului A}$$

$$v_B = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_B}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} \quad \text{viteza de consum a reactantului B}$$

$$v_C = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_C}{dt} = \frac{dc_C}{dt} \quad \text{viteza de formare a produsului de reacție C}$$

$$v_D = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_D}{dt} = \frac{dc_D}{dt} \quad \text{viteza de formare a produsului de reacție D}$$

Datorită faptului că **viteza de reacție este o mărime pozitivă**, semnul (-) care intervine în relații arată consumarea reactanților pe parcursul procesului (și face ca diferențele negative ale evoluțiilor concentrațiilor reactanților în timp să ducă la obținerea unor viteze pozitive). În cazul produșilor de reacție semnul (+) arată formarea acestora pe parcursul evoluției reacției chimice.

În această ecuație, n_A , n_B , n_C și n_D reprezintă numărul de moli de reactanți consumați, respectiv numărul de moli de produși de reacție generați pe parcursul derulării reacției chimice între momentul de inițiere ($t=0$ min) și un anumit timp ulterior ($t=t$ min). Datorită faptului că reactanții se consumă, variația este negativă și pentru a obține valori pozitive se introduce semnul (-), nu există viteze de reacție negative. Similar, variația produșilor de reacție se consideră pozitivă datorită formării lor. Numărul de moli de reactanți și produși de reacție sunt în raport stoechiometric conform coeficienților reacției chimice.

Aceste variații ale cantităților de substanțe implicate, trebuie raportate la volumul sistemului V . Dacă volumul de reacție este constant în timp, se poate considera parametrul concentrație care este independent de mărimea sistemului chimic.

Prin împărțirea acestor viteze la valorile coeficienților stoechiometrici se realizează egalizarea lor:

$$v_R = -\frac{v_A}{a} = -\frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c} = \frac{v_D}{d}$$

$$v_R = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{a \cdot dt} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_B}{b \cdot dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_C}{c \cdot dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_D}{d \cdot dt}$$

Prin împărțirea numărului de moli de reactanți transformați sau a numărului de produși formați la valorile corespunzătoare ale coeficienților stoechiometrici, se obține variabila denumită **gradul de avansare a reacției chimice X** . Această variabilă arată evoluția reacției chimice în mod independent de reactanții sau de produșii generați.

$$X = \frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}$$

Viteza de reacție va avea aceeași semnificație pentru toți componenții implicați (reactanți sau produși de reacție):

$$v_R = \frac{1}{V} \cdot \frac{dX}{dt}$$

Considerând raportul dintre gradul de avansare a reacției (X) și volumul sistemului în care decurge reacția chimică (V) se obține variabila (x) denumită **avansarea reacției**. În mod similar cu gradul de avansare a reacției și avansarea reacției descrie viteza de reacție independent de reactanții sau de produșii de reacție.

$$x = \frac{X}{V}$$

$$v_R = \frac{dx}{dt}$$

Raportarea numărului de moli de reactanți consumați (sau a numărului de moli de produși generați) la volumul sistemului, se poate realiza în condiția în care reacția chimică decurge în aceeași fază (reacție omogenă) fără modificarea volumului în timp. Spre exemplu, se pot aminti reacții chimice care decurg în soluții sau în faza gazoasă fără modificarea numărului de moli sau fără asocierea cu un efect termic semnificativ (care indirect ar duce la variații ale volumului sistemului, conform legii gazelor ideale).

În cazul unor reacții heterogene trebuie avute în vedere anumite particularități ca: suprafața de contact S (suprafața de separare sau interfața la care are loc reacția chimică) sau masa de catalizator utilizat (m). În aceste cazuri, vitezele de reacție vor avea următoarele forme:

$$v_R = \frac{1}{m} \cdot \frac{dX}{dt}$$

$$v_R = \frac{1}{S} \cdot \frac{dX}{dt}$$

Ecuția care leagă viteza de reacție de valorile concentrațiilor reactanților implicați a fost determinată empiric. Aceasta propune o legătură de directă proporționalitate între viteza de reacție și valorile concentrațiilor reactanților ridicate la anumite puteri caracteristice (denumite ordine parțiale de reacție):

$$v = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B}$$

unde:

v = reprezintă viteza de reacție (exprimată uzual în moli de reactanți transformați în unitatea de volum și unitatea de timp, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

k = reprezintă constanta de viteză (cu o unitate de măsură care depinde de forma ecuației de viteză)

C_A, C_B = reprezintă concentrațiile reactanților (exprimate de obicei în moli de reactanți în unitatea de volum, mol/L)

n_A, n_B = reprezintă ordinele parțiale de reacție în raport cu reactanții A și B (adimensionale)

În acest caz, nu trebuie confundate ordinele parțiale de reacție cu numărul de moli de reactanți, care au aceleași notații. **Ordinele parțiale de reacție** se consideră adimensionale. Constanta de viteză va avea o unitate de măsură care depinde atât de modul de exprimare a concentrațiilor reactanților cât și de valorile individuale ale ordinelor parțiale de reacție.

Scopul principal al acestei ecuații de viteză este acela de **modelare a evoluției sistemului** chimic în timp, în funcție de valorile inițiale ale concentrațiilor reactanților. Ordinul global al reacției (n) este suma ordinelor parțiale de reacție ale reactanților.

$$n = n_A + n_B$$

La interpretarea ordinului de reacție (n) trebuie avută o mare atenție. Pe parcursul desfășurării reacției chimice se poate înregistra modificarea valorii ordinului de reacție.

Viteza de reacție arată viteza de consum a reactanților și viteza de generare a produșilor de reacție. Ecuțiile cinetice urmăresc să stabilească o legătură matematică între viteza de reacție și concentrația reactanților. **Ordinele parțiale de reacție au semnificație strict matematică** în influența concentrației asupra vitezei de reacție.

Modelarea matematică, realizată în baza ecuației cinetice, prezintă o importanță deosebită pentru că permite cunoașterea sau anticiparea evoluției sistemului chimic în condiții diferite (care nu au fost determinate experimental). Un model va fi cu atât mai bun cu cât diferențele dintre evoluțiile sistemului chimic în varianta experimentală și în varianta modelată vor fi mai reduse.

2. CINETICA REACȚIILOR SIMPLE

Reacțiile chimice simple (elementare) sunt reacțiile chimice în care unul sau mai mulți reactanți reacționează direct, generând produșii de reacție prin intermediul unui singur complex activat. În cazul reacțiilor elementare sunt implicați reactanții și produșii de reacție și nu există compuși intermediari de reacție. Aceste reacții sunt caracterizate printr-o energie de activare unică.

Reacțiile chimice elementare pot fi unimoleculare sau bimoleculare. În cazul reacțiilor monomoleculare, moleculele reactantului vor suferi modificări structurale (ca urmare a unor procese de disociere, descompunere sau izomerizare). În cazul reacțiilor bimoleculare sunt necesare ciocniri între moleculele reactanților.

2.1. Reacții de ordin zero

Cele mai simple reacții chimice elementare sunt reacțiile de ordinul zero. Considerăm cazul general:



Viteza de reacție reprezintă variația în timp a numărului de moli de reactant raportată la volumul sistemului (adică variația concentrației) și este dată de relația:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot C_A^0 = k$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k = constanta de viteză pentru reacția de ordinul zero ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

Se observă faptul că în cazul reacțiilor de ordinul zero, viteza de reacție nu depinde de concentrația reactantului, deoarece puterea la care apare aceasta este zero. Un exemplu al acestui tip de reacție este o reacție fotochimică. În cazul acesta, viteza de reacție este independentă de concentrația reactantului, fiind influențată de intensitatea și lungimea de undă a radiației electromagnetice utilizată.

Prin separarea variabilelor se obține cea mai simplă ecuație diferențială omogenă:

$$dC_A = -k \cdot dt$$

La momentul inițial, concentrația reactantului este concentrația inițială C_{A0} , iar după trecerea unui anumit timp (t) de la inițierea reacției, concentrația reactantului va fi C_A . Integrând relația de mai sus (între limitele $t=0, C_A=C_{A0}$ și $t=t, C_A=C_A$) se obține:

$$\int_{C_A=C_{A0}}^{C_A=C_A} dC_A = -k \cdot \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$C_A \Big|_{C_{A0}}^{C_A} = -k \cdot t \Big|_0^t$$

$$C_A - C_{A0} = -k \cdot t$$

Profilul de variație a concentrației reactantului A în timp este dat de relația:

$$C_A = C_{A0} - k \cdot t$$

În baza acestei relații este posibilă determinarea valorii constantei de viteză (k).

Se reprezintă grafic variația liniară $y=f(x)$, în care:

$$y = a + b \cdot x$$

$$y=C_A$$

$$x=t$$

$$a=C_{A0}$$

$$b=-k$$

Cu ajutorul **metodei celor mai mici pătrate** se vor determina valorile constantelor a și b ale modelului liniar, iar din valoarea constantei b se determină valoarea constantei de viteză ($k=-b$). În acest caz, valoarea constantei a este egală cu concentrația inițială C_{A0} .

O altă posibilitate de aplicare a regresiei liniare este considerarea variației liniare care trece prin origine. În acest caz, modelul de regresie liniară conține o singură constantă b :

$$y = b \cdot x$$

$$y=C_A-C_{A0}$$

$$x=t$$

$$b=-k$$

În baza relației care descrie profilul de variație a concentrației reactantului A în timp se poate realiza modelarea matematică a reacției chimice, în sensul în care dacă se cunoaște valoarea concentrației inițiale C_{A0} și valoarea constantei de viteză k , se poate calcula valoarea concentrației reactantului la un anumit moment de timp impus sau se poate determina timpul în care concentrația reactantului A atinge o anumită valoare impusă:

$$t = \frac{C_{A0} - C_A}{k}$$

Timpul de înjumătățire a concentrației inițiale a reactantului A ($t_{1/2}$) se obține impunând condiția:

$$C_A = \frac{1}{2} \cdot C_{A0}$$

$$t_{1/2} = \frac{C_{A0} - 0.5 \cdot C_{A0}}{k} = \frac{C_{A0}}{2 \cdot k}$$

Se observă că în cazul reacțiilor chimice care se desfășoară după o cinetică de ordinul zero, timpul de înjumătățire $t_{1/2}$ este direct proporțional cu valoarea concentrației inițiale a reactantului și invers proporțional cu valoarea constantei de viteză. Timpul de înjumătățire va fi cu atât mai ridicat cu cât valoarea inițială a concentrației reactantului A este mai ridicată și cu cât valoarea constantei de viteză k este mai redusă.

Modelarea matematică a reacțiilor de ordin 0

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “2 Reacții de ordin 0-1-2-n”, în worksheetul roșu “1 ordin 0” se realizează modelarea matematică a reacțiilor de ordinul zero. În pozițiile D6 și E6 se introduc valorile concentrațiilor inițiale ale reactantului A (mol/L) și valorile constantelor de viteză k ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). Profilele de variație în timp ale concentrațiilor reactantului A și ale concentrațiilor produsului de reacție B precum și profilele de variație corespunzătoare vitezelor de reacție sunt trasate în diagramele prezentate în zona coloanelor G-Q.

În cazul reacțiilor de ordinul 0, profilul de variație a concentrației reactantului în timp depinde de valoarea concentrației inițiale și de valoarea constantei de viteză:

$$C_A = C_{A0} - k \cdot t$$

Concentrația reactantului (sau a produsului de reacție) scade (crește) liniar în timp (figura 2.1.1.). Cu cât valoarea constantei de viteză va fi mai mare, cu atât scaderea concentrației reactantului (și creșterea concentrației produsului de reacție) va fi mai pronunțată. În figurile 2.1.2. și 2.1.3. se prezintă variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și ale produsului de reacție B în cazul concentrației inițiale a reactantului $C_{A0}=1$ mol/L corespunzător variației constantei de viteză k pe domeniul $0.010 - 0.045$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Vitezele de reacție (de consum a reactantului A și de formare a produsului B) sunt egale și constante în timp. Pentru concentrații inițiale egale, cu cât valorile constantelor de viteză sunt mai ridicate cu atât valorile vitezelor de reacție sunt mai mari (figurile 2.1.4. și 2.1.5.).

Figura nr. 2.1.1. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=0$ ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k=0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrației produsului de reacție B sunt liniare în timp.

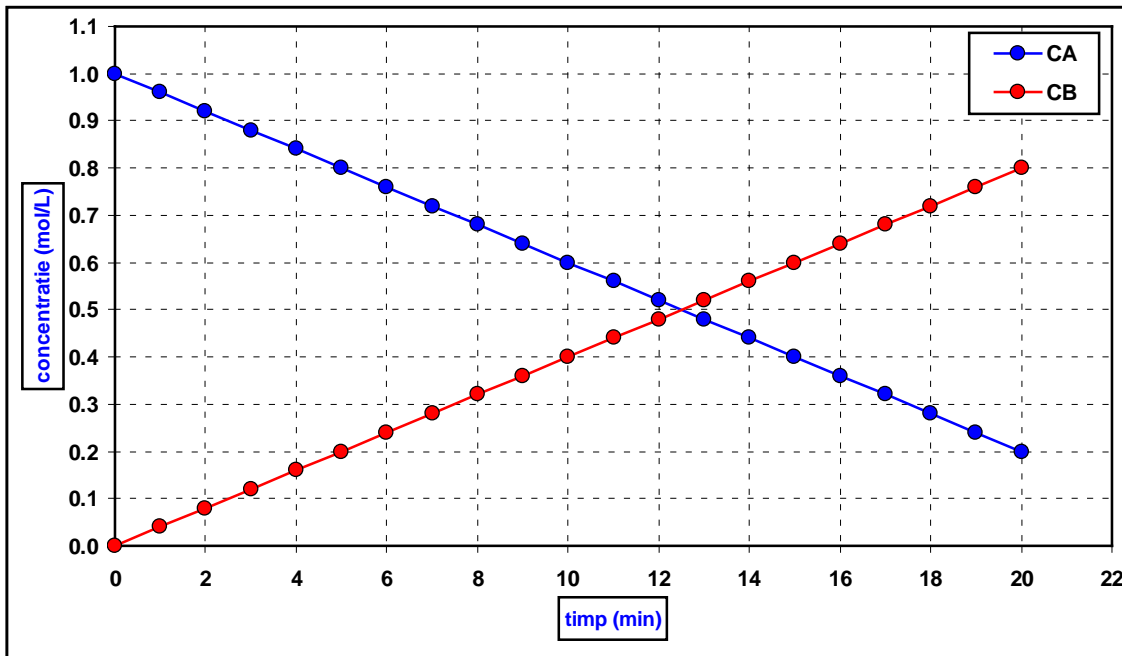


Figura nr. 2.1.2. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=0$ ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$).

Variațiile concentrației reactantului A în timp, corespunzător variației constantei de viteză pe domeniul $k \in [0.010-0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$.

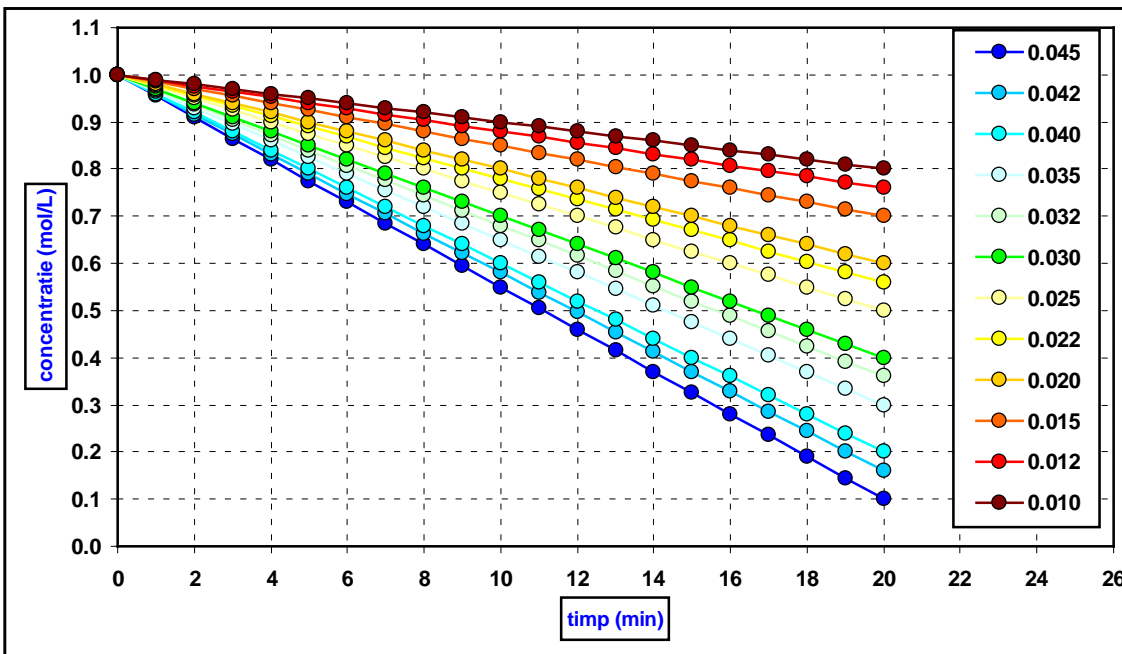


Figura nr. 2.1.3. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=0$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție B în timp,
 corespunzător variației constantei de viteză pe domeniul $k \in [0.010-0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$.

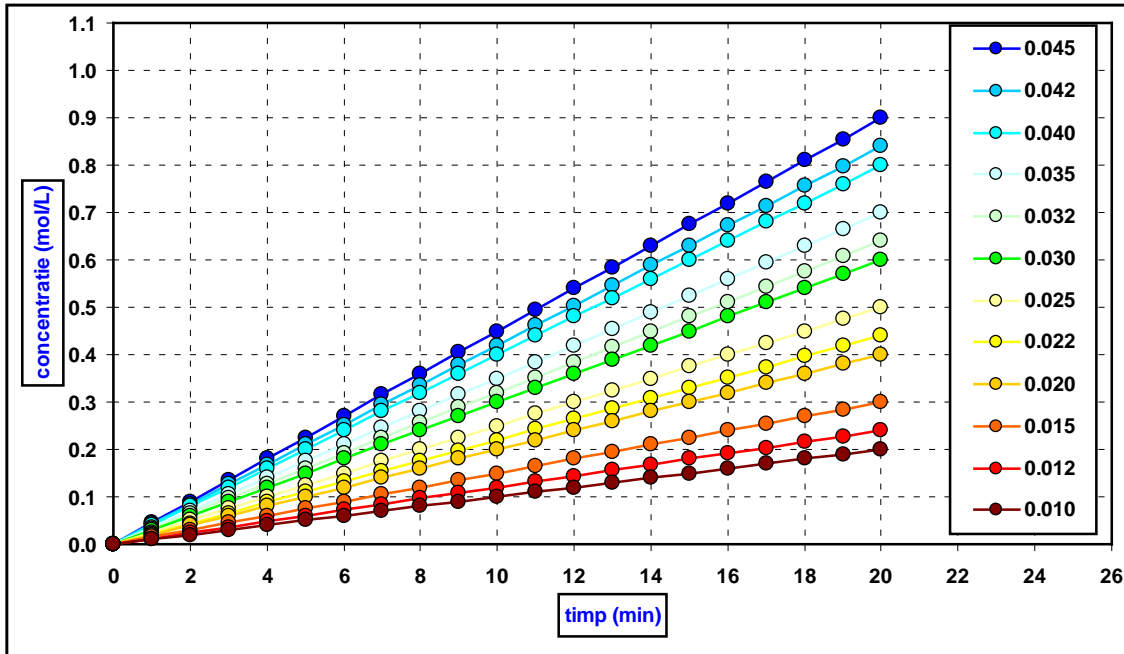


Figura nr. 2.1.4. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=0$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile vitezei de reacție pentru reactantul A în timp,
 corespunzător variației constantei de viteză pe domeniul $k \in [0.010-0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$.

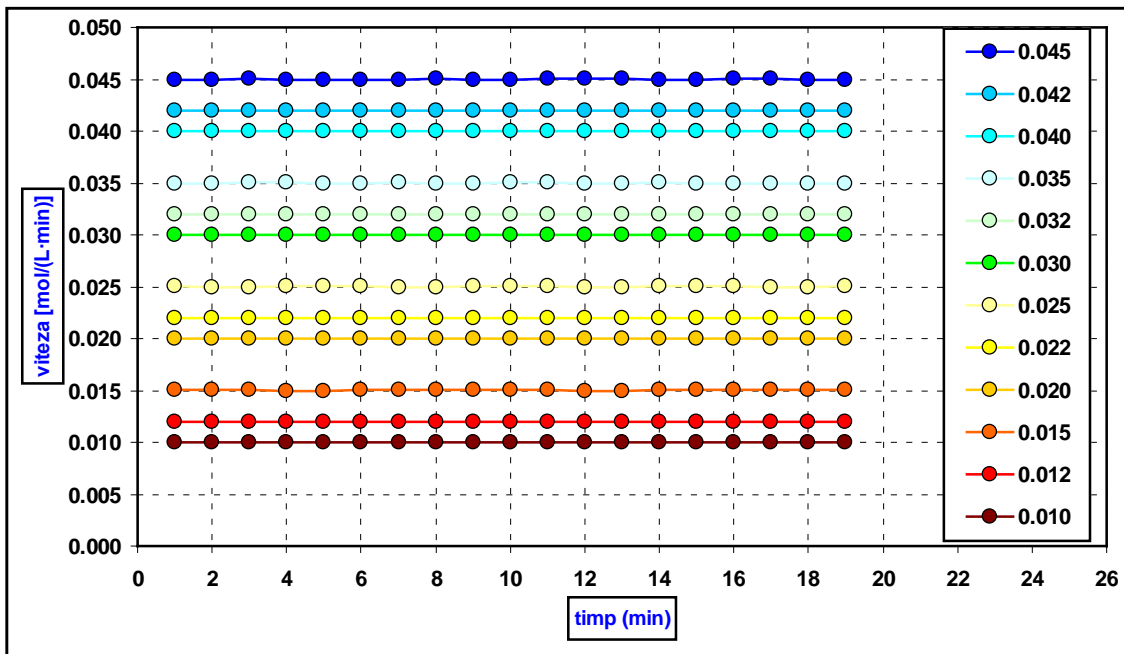
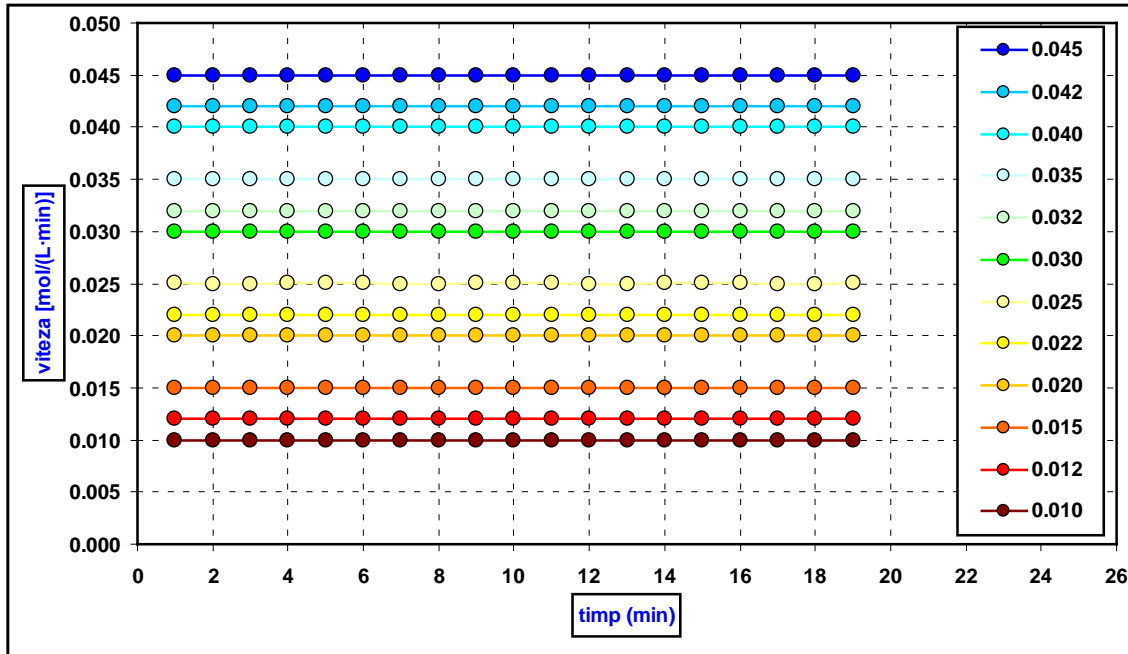


Figura nr. 2.1.5. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=0$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
Variațiile vitezei de reacție pentru produsul B în timp,
corespunzător variației constantei de viteză pe domeniul $k \in [0.010-0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$.



2.2. Reacții de ordin 1

Considerăm reacția chimică de tipul:



Viteza de reacție este dată de relația:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot C_A$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k = constanta de viteză pentru reacția de ordinul unu (min^{-1})

Se observă faptul că în cazul reacției de ordinul 1, viteza de reacție este direct proporțională cu concentrația reactantului și cu valoarea constantei de viteză. Considerăm ecuația diferențială:

$$\frac{dC_A}{C_A} = -k \cdot dt$$

Integrând între limitele $t=0$, $C_A=C_{A0}$ și $t=t$, $C_A=C_A$ obținem:

$$\int_{C_A=C_{A0}}^{C_A=C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -k \cdot \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\ln(C_A) \Big|_{C_{A0}}^{C_A} = -k \cdot t \Big|_0^t$$

$$\ln(C_A) - \ln(C_{A0}) = -k \cdot t$$

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k \cdot t$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k \cdot t}$$

Profilul de variație a concentrației reactantului A în timp este dat de relația:

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k \cdot t}$$

Logaritmând termen cu termen se obține forma liniarizată a relației:

$$\ln(C_A) = \ln(C_{A0}) - k \cdot t$$

Relația permite determinarea valorii constantei de viteză. Se reprezintă grafic variația liniară $y=f(x)$, în care:

$$y = a + b \cdot x$$

$$y = \ln(C_A)$$

$$x = t$$

$$a = \ln(C_{A0})$$

$$b = -k$$

Cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate se vor determina valorile constantelor modelului liniar a și b , iar din valoarea constantei b se determină valoarea constantei de viteză $k = -b$.

O alta posibilitate de aplicare a regresiei liniare este considerarea variației liniare care trece prin origine. În acest caz, modelul de regresie liniară conține o singură constantă b :

$$y = b \cdot x$$

$$y = \ln(C_A/C_{A0})$$

$$x = t$$

$$b = -k$$

În baza relației care descrie profilul de variație a concentrației reactantului A în timp se poate realiza modelarea matematică a reacției chimice în sensul în care dacă se cunoaște valoarea concentrației inițiale C_{A0} și valoarea constantei de viteză, se poate calcula valoarea concentrației reactantului la un anumit moment de timp. **Se observă o variație de scădere exponențială în timp a concentrației reactantului.**

Similar, se poate determina timpul în care concentrația reactantului A atinge o anumită valoare impusă:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$$

Timpul de înjumătățire a concentrației inițiale a reactantului A se obține impunând condiția:

$$C_A = \frac{1}{2} \cdot C_{A0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{2 \cdot C_{A0}}{C_{A0}} = \frac{1}{k} \cdot \ln 2 = \frac{0.693}{k}$$

Se observă faptul că în cazul reacțiilor chimice care se desfășoară după o cinetică de ordinul unu, timpul de înjumătățire $t_{1/2}$ nu depinde de valoarea concentrației inițiale a reactantului.

Ca exemple de reacții cu cinetică de ordinul unu putem considera:

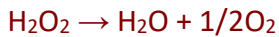
- Descompunerile radioactive spontane (Bednar și Bednar, 1978)
- Reacția de descompunere termică a clorurii de etil în etenă și acid clorhidric (reacția decurge la 400°C):



- Pot fi asimilate cu reacții de ordinul unu, reacțiile dintre doi reactanți, în condițiile în care unul dintre ei este în exces mare astfel încât concentrația lui poate fi considerată constantă. Un exemplu de astfel de reacție este invertirea zaharozei:



- Reacția de descompunere a apei oxigenate:



- Reacția de descompunere termică a ciclopropanului la 400°C cu obținerea propenei
- Reacția de descompunere termică a ciclobutanului la 450°C cu obținerea etenei (Niac și Schonberger, 1979)
- Reacția de hidroliză a clorurii de terțbutil în etanol (de concentrație 70%) la temperatura de 25°C (Nenițescu, 1979):



Modelarea matematică a reacțiilor de ordin 1

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “2 Reacții de ordin 0-1-2-n”, în worksheetul galben “2 ordin 1” se realizează modelarea matematică a reacțiilor de ordinul unu. În pozițiile D6 și E6 se introduc valorile concentrațiilor inițiale ale reactantului A (mol/L) și valorile constantelor de viteză k (min^{-1}). Profilele de variație în timp ale concentrațiilor reactantului A și ale concentrațiilor produsului de reacție B precum și profilele de variație corespunzătoare vitezelor de reacție sunt trasate în diagramele prezentate în zona coloanelor G-Q.

În cazul reacțiilor de ordinul 1, profilul de variație a concentrației reactantului în timp depinde de valoarea concentrației inițiale și de valoarea constantei de viteză.

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k \cdot t}$$

Concentrația reactantului (sau a produsului de reacție) scade (crește) exponențial în timp (figura 2.2.1.). Cu cât valoarea constantei de viteză va fi mai mare, cu atât scăderea concentrației reactantului (și creșterea concentrației produsului de reacție) va fi mai pronunțată. În figurile 2.2.2. și 2.2.3. se prezintă variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și produsului de reacție B în cazul concentrației inițiale a reactantului $C_{A0}=1 \text{ mol/L}$, corespunzător variației constantei de viteză k pe domeniul $0.01 - 1.20 \text{ min}^{-1}$. Vitezele de reacție (de consum a reactantului A și de formare a produsului B) scad în timp cu atât mai pronunțat cu cât valoarea constantei de viteză este mai ridicată (figurile 2.2.4. și 2.2.5.). Viteza de consum a reactantului și viteza de formare a produsului de reacție sunt egale.

Figura nr. 2.2.1. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=1$ ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k=0.3 \text{ min}^{-1}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrației produsului de reacție B.

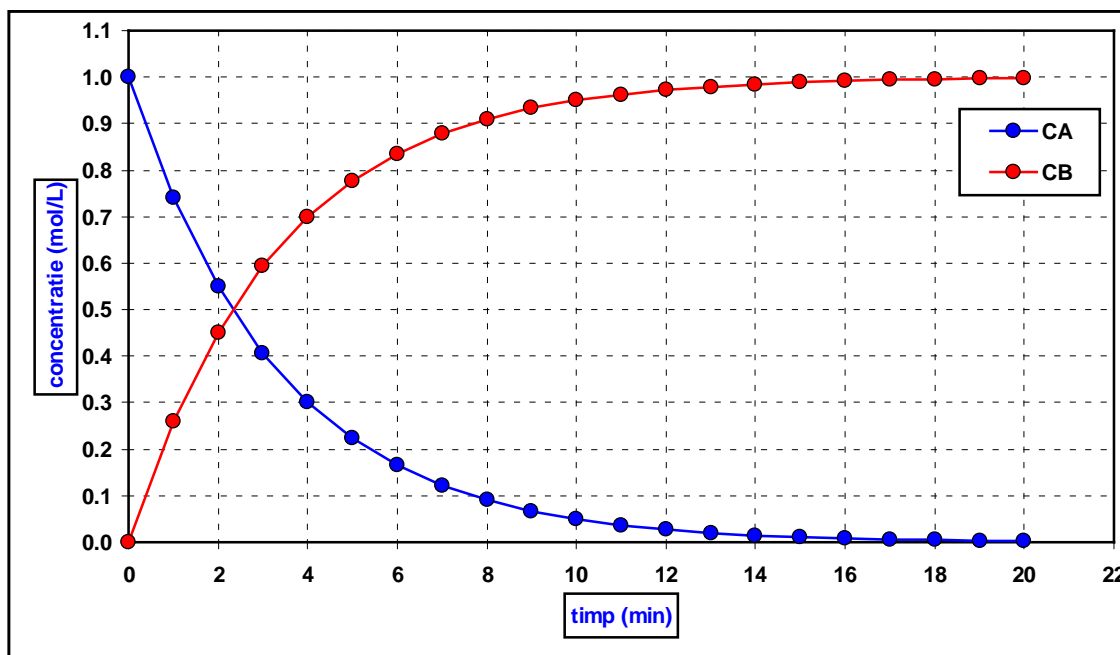


Figura nr. 2.2.2. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=1$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 corespunzător variației constantei de viteză pe domeniul $k \in [0.01-1.20 \text{ min}^{-1}]$.

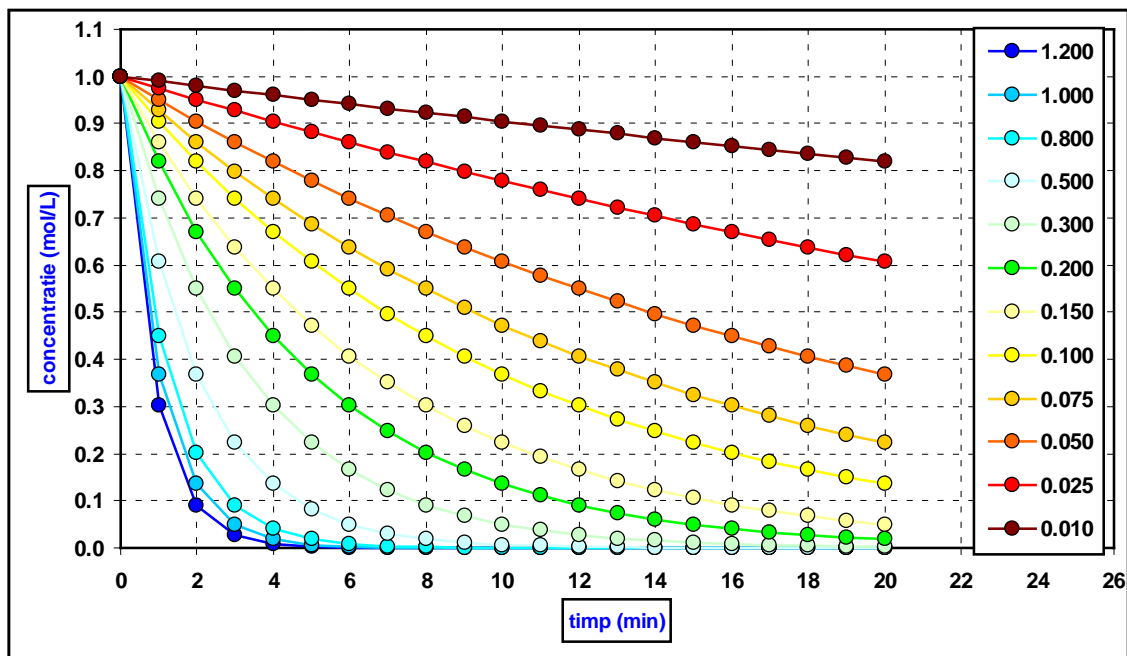


Figura nr. 2.2.3. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=1$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție B în timp,
 corespunzător variației constantei de viteză pe domeniul $k \in [0.01-1.20 \text{ min}^{-1}]$.

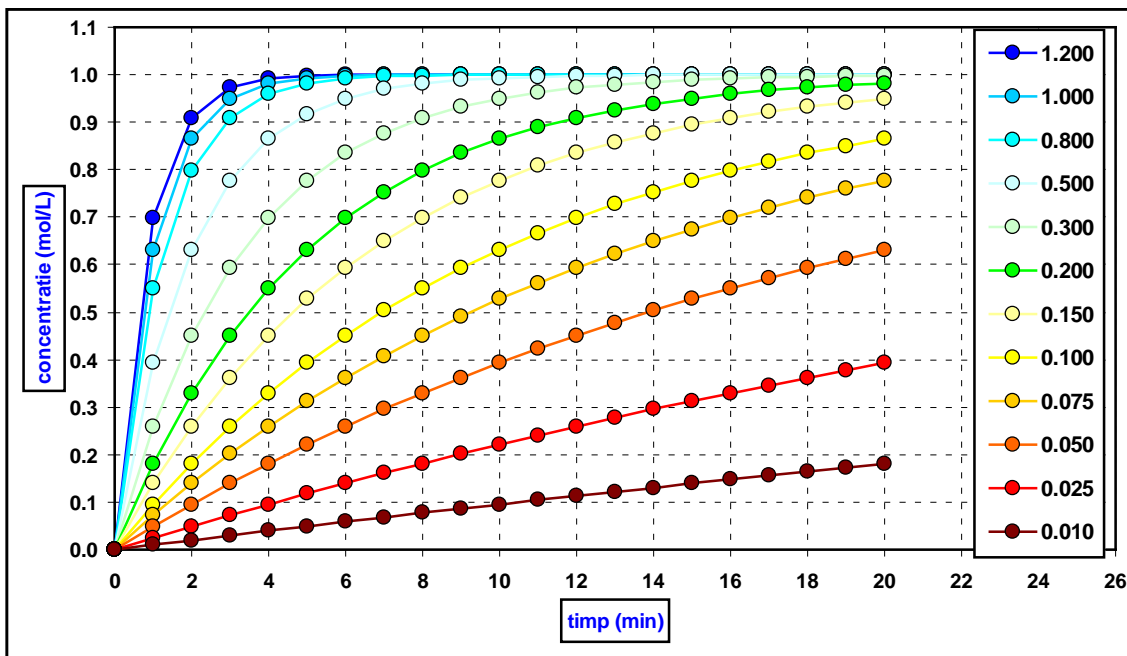


Figura nr. 2.2.4. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=1$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile vitezei de reacție pentru reactantul A în timp,
 corespunzător variației constantei de viteză pe domeniul $k \in [0.01-1.20 \text{ min}^{-1}]$.

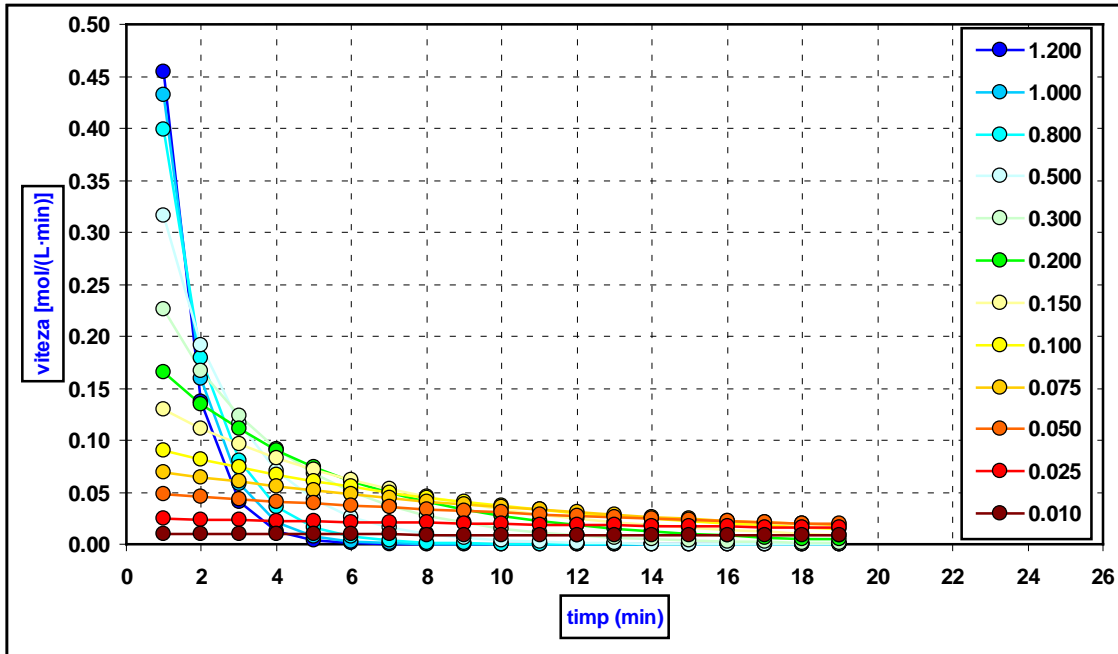
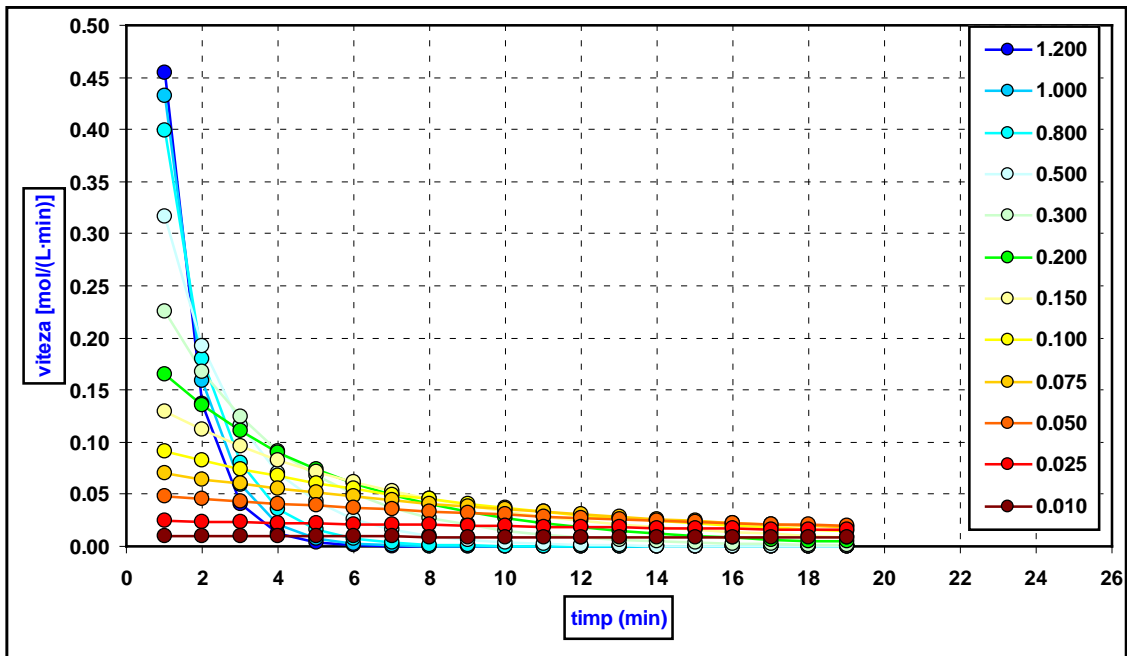


Figura nr. 2.2.5. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=1$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile vitezei de reacție pentru produsul B în timp,
 corespunzător variației constantei de viteză pe domeniul $k \in [0.01-1.20 \text{ min}^{-1}]$.



2.3. Reacții de ordin 2

Considerăm reacția chimică:



Viteza de reacție este dată de relația:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot C_A^2$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k = constanta de viteză pentru reacția de ordinul doi ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Considerăm ecuația diferențială:

$$\frac{dC_A}{C_A^2} = -k \cdot dt$$

Integrând între limitele $t=0, C_A=C_{A0}$ și $t=t, C_A=C_A$ obținem:

$$\int_{C_A=C_{A0}}^{C_A=C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = -k \cdot \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\int_{C_A=C_{A0}}^{C_A=C_A} C_A^{-2} \cdot dC_A = -k \cdot \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$-\frac{1}{C_A} \Big|_{C_{A0}}^{C_A} = -k \cdot t \Big|_0^t$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k \cdot t$$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + k \cdot t$$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1 + C_{A0} \cdot k \cdot t}{C_{A0}}$$

Profilul de variație a concentrației reactantului A în timp este dat de relația:

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0} \cdot k \cdot t}$$

Este posibil determinarea constantei de viteză în baza relației liniarizate în forma:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + k \cdot t$$

Se reprezintă grafic variația liniară $y=f(x)$, în care:

$$y = a + b \cdot x$$

$$y = 1/C_A$$

$$x = t$$

$$a = 1/C_{A0}$$

$$b = k$$

Cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate se vor determina valorile constantelor modelului liniar a și b, iar din valoarea constantei b se determină valoarea constantei de viteză $k=b$.

O altă posibilitate de aplicare a regresiei liniare este considerarea variației liniare care trece prin origine. În acest caz modelul de regresie liniară conține o singură constanta b:

$$y = b \cdot x$$

$$y = 1/C_A - 1/C_{A0}$$

$$x = t$$

$$b = k$$

Relația care exprimă profilul concentrației reactantului în timp, permite modelarea matematică a reacției chimice în sensul în care dacă se cunoaște valoarea concentrației inițiale C_{A0} și valoarea constantei de viteză, se poate calcula valoarea concentrației reactantului la un anumit moment de timp.

Similar se poate determina timpul în care concentrația reactantului A atinge o anumită valoare impusă:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k \cdot t$$

$$\frac{C_{A0} - C_A}{C_A \cdot C_{A0}} = k \cdot t$$

$$t = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A \cdot C_{A0} \cdot k}$$

Timpul de înjumătățire a concentrației inițiale a reactantului A ($t_{1/2}$) se obține impunând condiția:

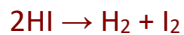
$$C_A = \frac{1}{2} \cdot C_{A0}$$

$$t_{1/2} = \frac{C_{A0} - 0.5 \cdot C_{A0}}{0.5 \cdot C_{A0} \cdot C_{A0} \cdot k} = \frac{0.5 \cdot C_{A0}}{0.5 \cdot C_{A0} \cdot C_{A0} \cdot k} = \frac{1}{k \cdot C_{A0}}$$

Se observă că în cazul reacțiilor chimice care se desfășoară după o cinetică de ordinul doi, timpul de înjumătățire $t_{1/2}$ depinde invers proporțional de valoarea concentrației inițiale a reactantului. Timpul de înjumătățire va fi cu atât mai redus cu cât valoarea inițială a concentrației reactantului A este mai ridicată.

Ca exemple de reacții cu cinetică de ordinul doi putem considera:

- Reacția de descompunere a acidului iodhidric (Bednar și Bednar, 1978):



- Reacția de saponificare a esterilor în mediu alcalin (Nenițescu, 1979):



- Reacțiile de esterificare:



- Formarea sărurilor cuaternare de amoniu:



- Reacția de formare a apei din ioni:



- Reacția de formare a perfluorciclobutanului în fază gazoasă (Niac și Schonberger, 1979):



Modelarea matematică a reacțiilor de ordin 2

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “2 Reacții de ordin 0-1-2-n”, în worksheetul **albastru** “3 ordin 2” se realizează modelarea matematică a reacțiilor de ordinul **doi**. În pozițiile **D6** și **E6** se introduc valorile concentrațiilor inițiale ale reactantului A (mol/L) și valorile constantelor de viteză k ($L \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Profilele de variație în timp ale concentrațiilor reactantului A și ale concentrațiilor produsului de reacție B precum și profilele de variație corespunzătoare vitezelor de reacție sunt trasate în diagramele prezentate în zona coloanelor **G-Q**.

În cazul reacțiilor de ordinul 2, profilul de variație a concentrației reactantului în timp depinde de valoarea concentrației inițiale și de valoarea constantei de viteză.

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0} \cdot k \cdot t}$$

Concentrația reactantului (sau a produsului de reacție) scade (crește) în timp (figura 2.3.1.). Cu cât valoarea constantei de viteză va fi mai mare, cu atât scăderea concentrației reactantului (și creșterea concentrației produsului de reacție) va fi mai pronunțată. În figurile 2.3.2. și 2.3.3. se prezintă variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și ale produsului de reacție B în cazul concentrației inițiale a reactantului $C_{A0}=1 \text{ mol/L}$ corespunzător variației constantei de viteză k pe domeniul $0.01 - 1.20 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (iar în figurile 2.2.4. și 2.2.5. se prezintă variațiile corespunzătoare ale vitezelor de reacție). Viteza de consum a reactantului este egală cu viteza de formare a produsului de reacție.

Figura nr. 2.3.1. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=2$ ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k=0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrației produsului de reacție B.

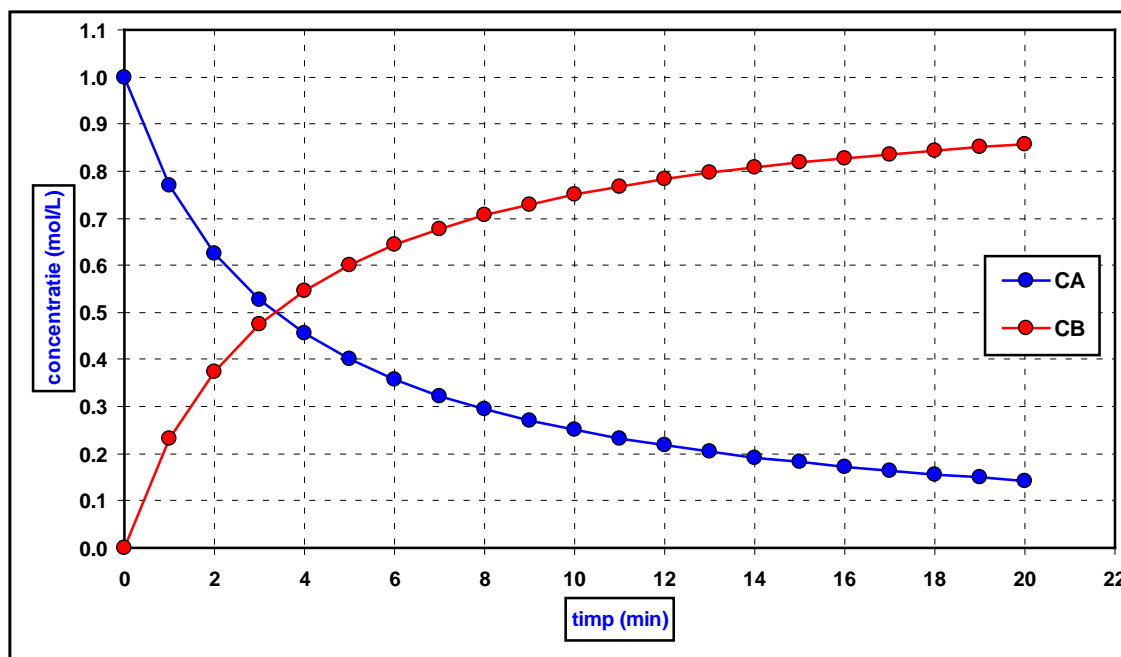


Figura nr. 2.3.2. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=2$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 corespunzător variației constantei de viteză pe domeniul $k \in [0.01-1.20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}]$.

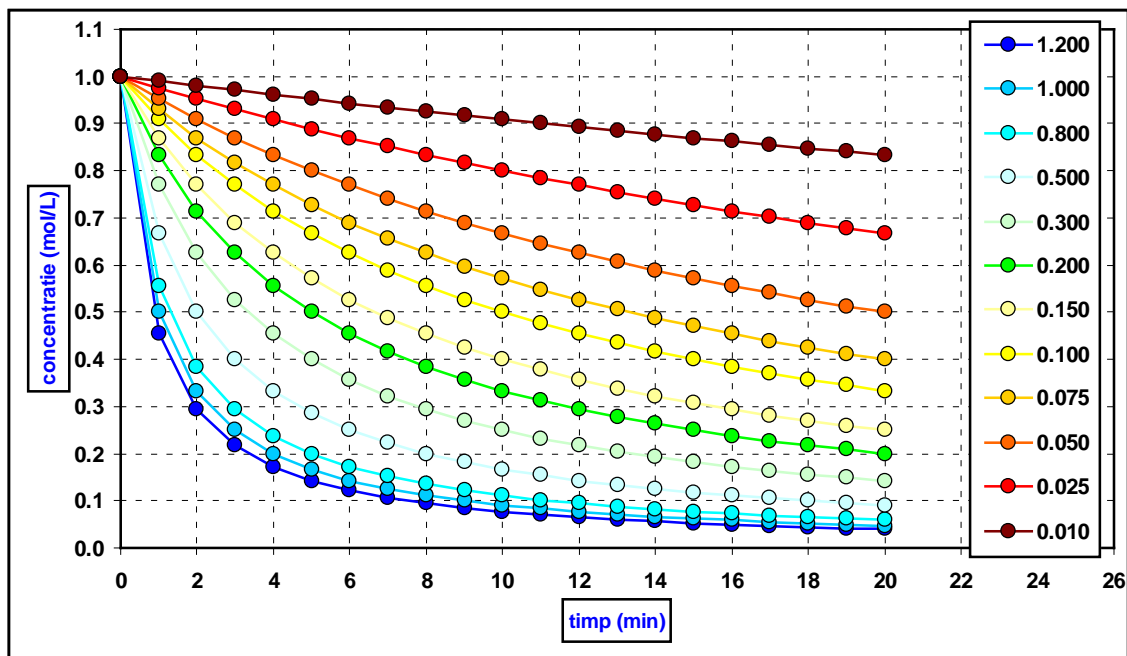


Figura nr. 2.3.3. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=2$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție B în timp,
 corespunzător variației constantei de viteză pe domeniul $k \in [0.01-1.20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}]$.

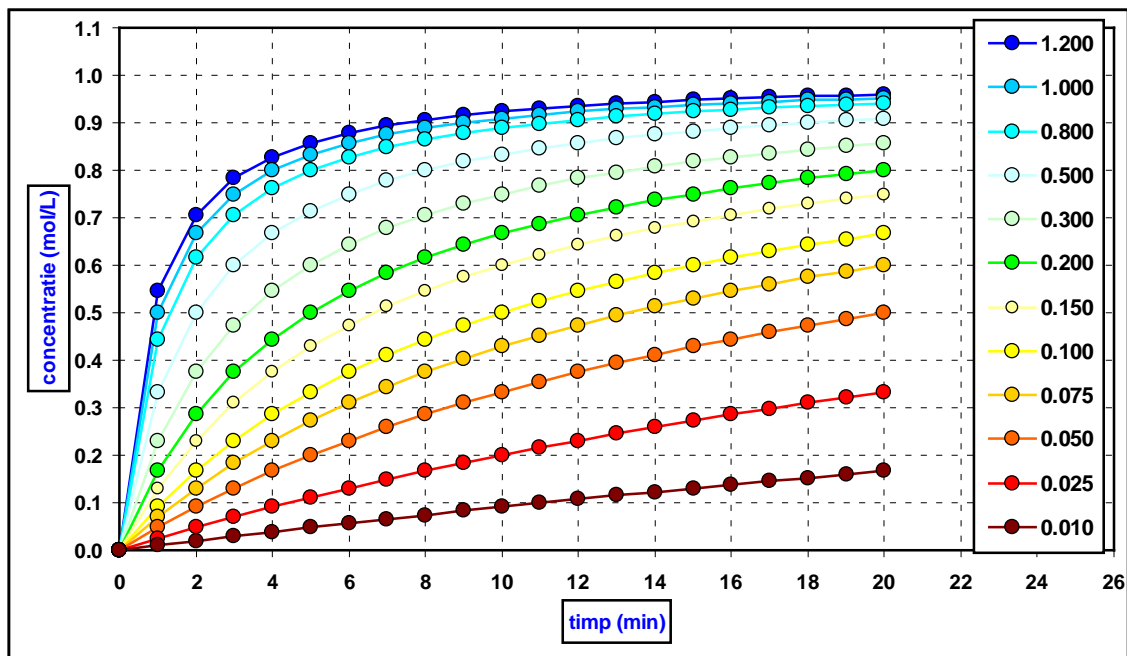


Figura nr. 2.3.4. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=2$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile vitezei de reacție a reactantului A în timp,
 corespunzător variației constantei de viteză pe domeniul $k \in [0.01-1.20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}]$.

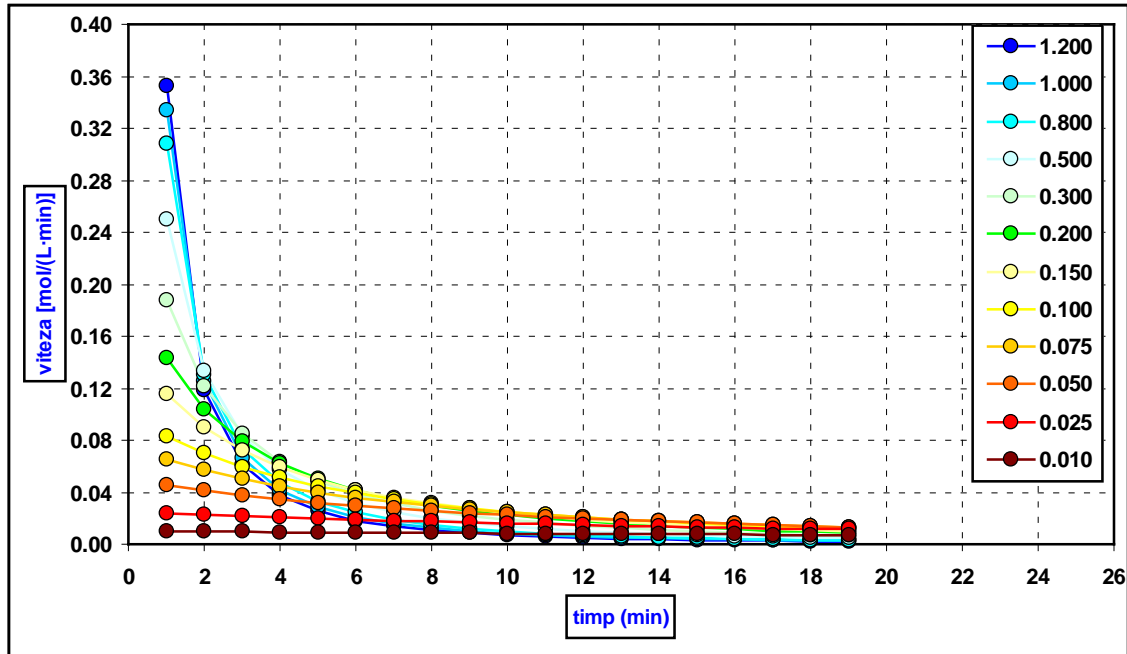
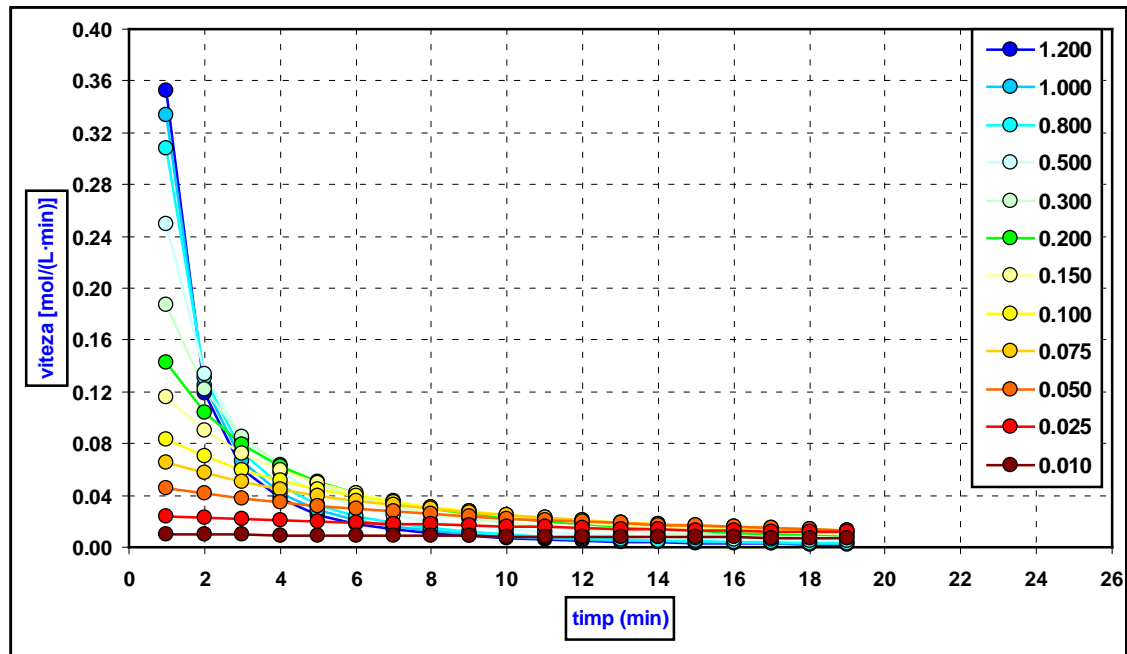


Figura nr. 2.3.5. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=2$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile vitezei de reacție a produsului B în timp,
 corespunzător variației constantei de viteză pe domeniul $k \in [0.01-1.20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}]$.



2.4. Cazul general: reacții de ordin n

Considerăm reacția chimică:



Viteza de reacție este dată de relația:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot C_A^n$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k = constanta de viteză pentru reacția de ordinul n ($\text{L}^{n-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n}$)

Forma diferențială a ecuației cinetice este:

$$\frac{dC_A}{C_A^n} = -k \cdot dt$$

Integrând între limitele $t=0, C_A=C_{A0}$ și $t=t, C_A=C_A$ obținem:

$$\int_{C_A=C_{A0}}^{C_A=C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = -k \cdot \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\int_{C_A=C_{A0}}^{C_A=C_A} C_A^{-n} \cdot dC_A = -k \cdot \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\frac{1}{-n+1} \cdot C_A^{-n+1} \Big|_{C_{A0}}^{C_A} = -k \cdot t \Big|_0^t$$

$$\frac{1}{n-1} \cdot [C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n}] = k \cdot t$$

$$[C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n}] = (n-1) \cdot k \cdot t$$

$$C_A^{1-n} = C_{A0}^{1-n} + (n-1) \cdot k \cdot t$$

Profilul de variație a concentrației reactantului A în timp este dat de relația:

$$C_A = [C_{A0}^{1-n} + (n-1) \cdot k \cdot t]^{1/n}$$

Această relație permite modelarea matematică a reacției chimice în sensul în care dacă se cunoaște valoarea concentrației inițiale (C_{A0}), valoarea ordinului de reacție (n) și valoarea constantei de viteză (k), se poate calcula valoarea concentrației reactantului la un anumit moment de timp.

Ordinul de reacție n și valoarea constantei de viteză se pot determina considerând ecuația de regresie liniară:

$$y = b \cdot x$$

$$y = C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n}$$

$$x = t$$

$$b = (n-1) \cdot k$$

Se propun valori de start pentru k și n iar prin iterație (etape de calcul succesiv) se pot determina valorile optime ale lui k și n pentru care eroarea modelului față de datele experimentale să fie minimă (suma diferențelor pătratice dintre valorile concentrațiilor experimentale C_A și cele corespunzătoare obținute prin modelare; în Microsoft Excel acest lucru se poate realiza cu ușurință utilizând funcția "Solver").

Se poate determina timpul în care concentrația reactantului A atinge o anumită valoare impusă:

$$t = \frac{C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n}}{(n-1) \cdot k}$$

Timpul de înjumătățire a concentrației inițiale a reactantului A se obține impunând condiția:

$$C_A = \frac{1}{2} \cdot C_{A0}$$

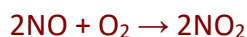
$$t_{1/2} = \frac{C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n}}{(n-1) \cdot k} = \frac{(0.5 \cdot C_{A0})^{1-n} - C_{A0}^{1-n}}{(n-1) \cdot k} = \frac{C_{A0}^{1-n} \cdot (0.5^{1-n} - 1)}{(n-1) \cdot k} = \frac{C_{A0}^{1-n} \cdot (2^{n-1} - 1)}{(n-1) \cdot k}$$

Această relație arată faptul că timpul de înjumătățire este influențat de către concentrația inițială a reactantului în mod diferit în funcție de ordinul de reacție n .

În cazul în care pentru relațiile generale se consideră $n=0$ sau $n=2$ se obțin cazurile particulare ale relațiilor de cinetică de ordinul 0 și 2. În cazul în care se impune $n=1$ se ajunge la o situație de nedeterminare.

Ca exemple de reacții cu cinetică de ordinul trei (Bednar și Bednar, 1978) putem considera:

- Reacția de oxidare a monoxidului de azot:



- Tot reacții de ordin trei pot fi considerate reacțiile chimice de tipul:



- În unele cazuri ordinul de reacție este fracționar (Niac și Schonberger, 1979). Astfel reacția de descompunere termică a acetaldehidei în faza gazoasă la 450°C, are ordinul de reacție de 3/2. Formarea acidului bromhidric din elemente, la concentrații reduse de acid bromhidric decurge după relația cinetică:

$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = k \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Br}_2}^{1/2}$$

Modelarea matematică a reacțiilor de ordin n

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “2 Reacții de ordin 0-1-2-n”, în worksheetul verde “4 ordin n” se realizează modelarea matematică a reacțiilor de ordinul n. În pozițiile D6, E6 și F6 se introduc valorile concentrațiilor inițiale ale reactantului A (mol/L), valorile constantelor de viteză k ($\text{L}^{n-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n}$) și valorile ordinul de reacție n. Profilele de variație ale concentrațiilor reactantului A și ale concentrațiilor produsului de reacție B precum și profilele de variație corespunzătoare vitezelor de reacție în timp sunt trasate în diagramele prezentate în zona coloanelor G-Q.

În cazul reacțiilor de ordinul n, profilul de variație a concentrației reactantului în timp depinde de valoarea concentrației inițiale, de valoarea ordinului de reacție și de valoarea constantei de viteză.

$$C_A = \left[C_{A0}^{1-n} + (n-1) \cdot k \cdot t \right]^{1/n}$$

$$C_A = C_A(C_{A0}, k, t)$$

Concentrația reactantului (a produsului de reacție) scade (crește) în timp (figura 2.4.1.). În figurile 2.4.2. și 2.4.3. se prezintă variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și ale produsului de reacție B în cazul concentrației inițiale a reactantului $C_{A0}=1$ mol/L și $k=0.8$ $\text{L}^{n-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n}$, corespunzător variației ordinului de reacție pe domeniul ipotetic 2.0 – 7.5 (iar în figurile 2.4.4. și 2.4.5. se prezintă variațiile corespunzătoare ale vitezelor de reacție). Viteza de consum a reactantului este egală cu viteza de formare a produsului de reacție.

Figura nr. 2.4.1. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=n$.

($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k=0.8 \text{ L}^{n-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n}$; $n=3$)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k, n, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrației produsului de reacție B.

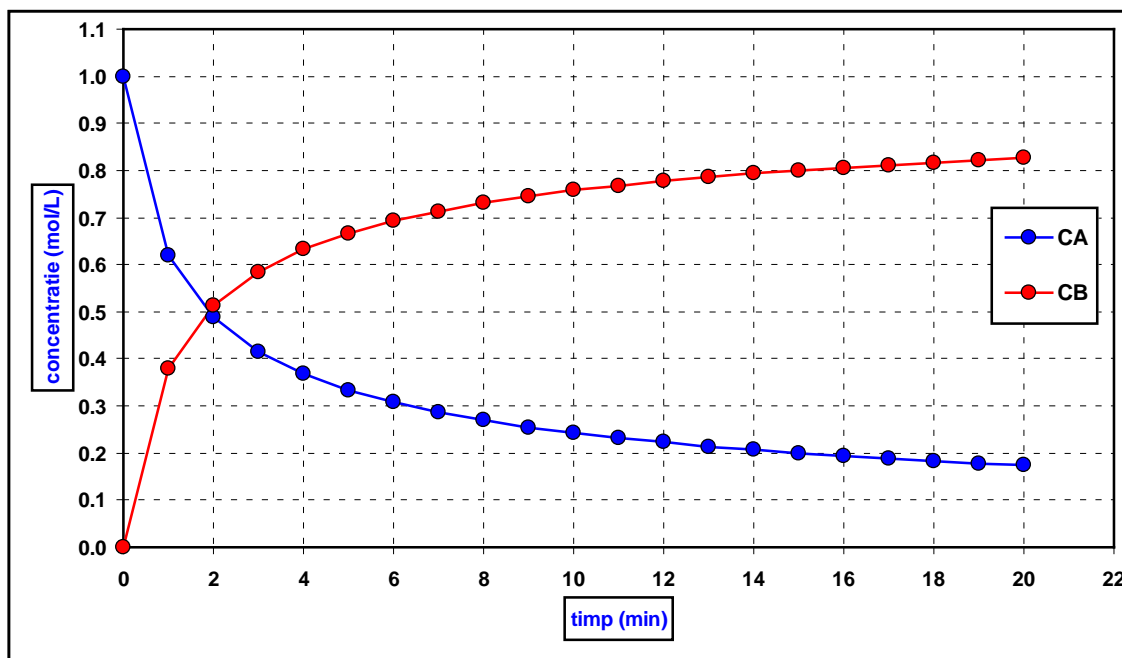


Figura nr. 2.4.2. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=n$ ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k=0.8 \text{ L}^{n-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n}$).

Variațiile concentrației reactantului A în timp, corespunzător variației ordinului de reacție pe domeniul $n \in [2.0-7.5]$.

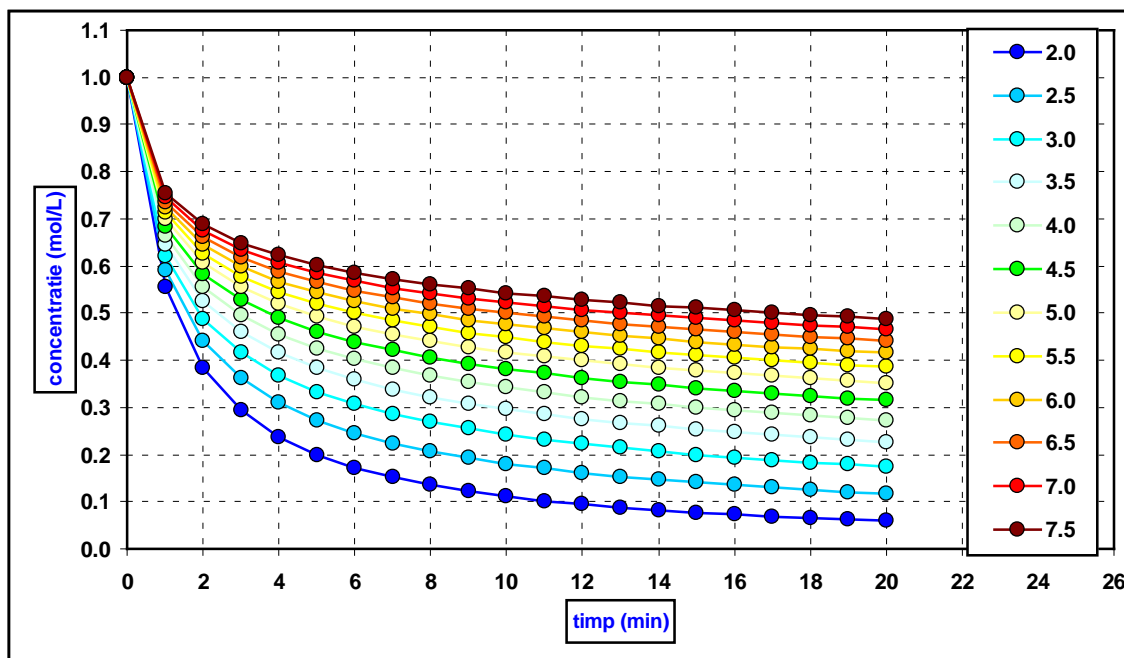
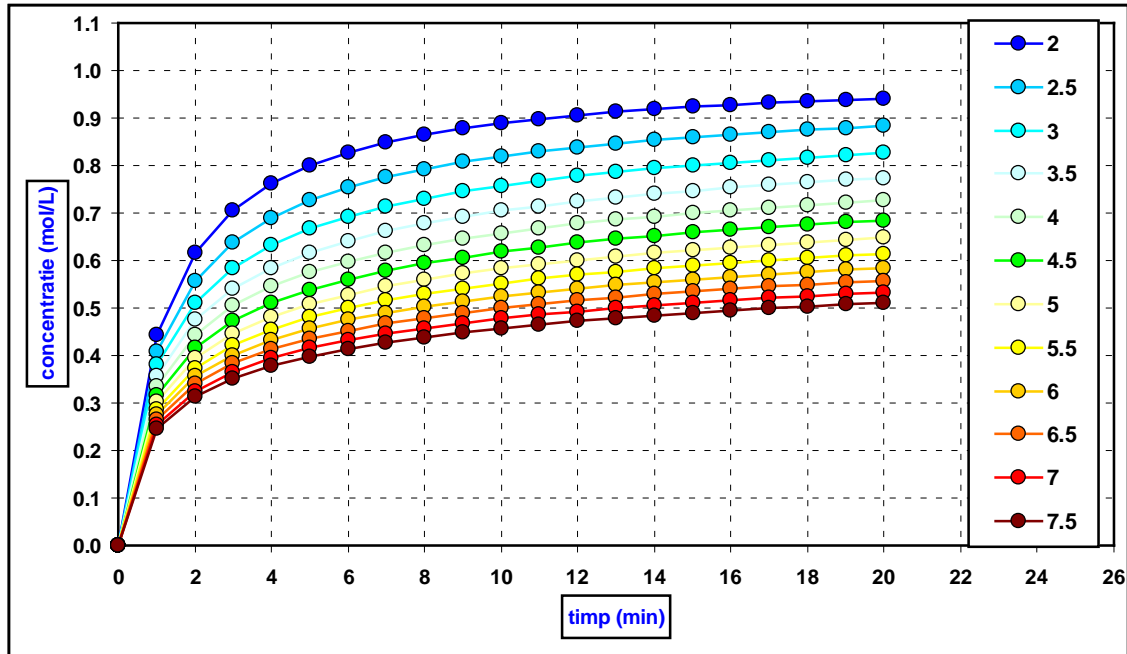


Figura nr. 2.4.3. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=n$ ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k=0.8 \text{ L}^{n-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n}$).

Variațiile concentrației produsului de reacția B în timp,
corespunzător variației ordinului de reacție pe domeniul $n \in [2.0-7.5]$.

Figura nr. 2.4.4. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=n$ ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k=0.8 \text{ L}^{n-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n}$).

Variațiile vitezei de reacție pentru reactantul A în timp,
corespunzător variației ordinului de reacție pe domeniul $n \in [2.0-7.5]$.

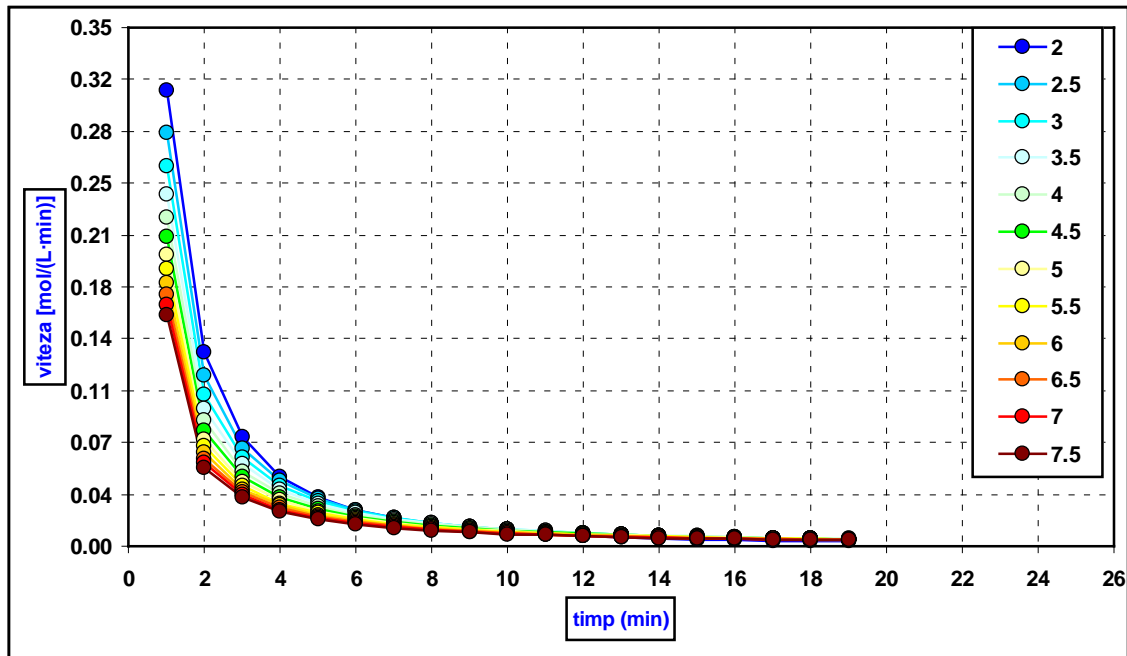
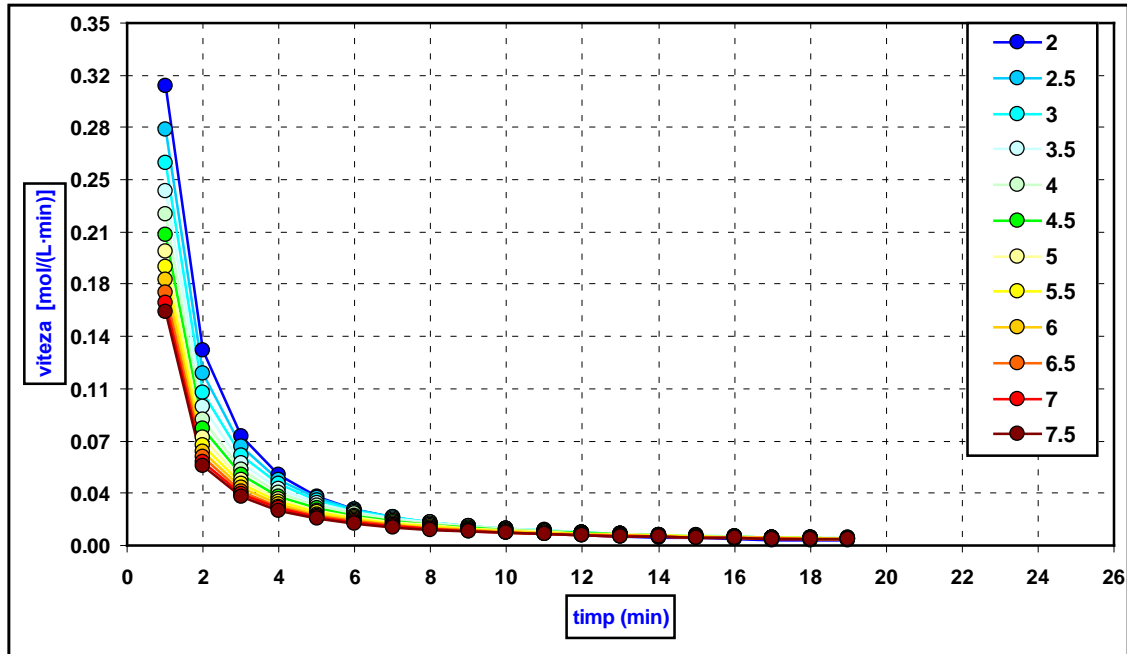


Figura nr. 2.4.5. Cinetica reacțiilor ireversibile de ordinul $n=n$ ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k=0.8 \text{ L}^{n-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n}$).

Variațiile vitezei de reacție pentru produsul B în timp,
corespunzător variației ordinului de reacție pe domeniul $n \in [2.0-7.5]$.



3. CINETICA REACȚIILOR COMPUSE

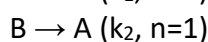
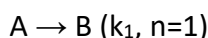
3.1. Cinetica reacțiilor reversibile

3.1.1. Reacția directă de ordin 1 și reacția inversă de ordin 1

Considerăm cel mai simplu caz al unei reacții de echilibru:



Procesul poate fi considerat ca o sumă de două reacții opuse:



Pentru prima reacție, în care se consumă reactantul A cu formarea produsului B, considerată ireversibilă de ordinul 1, viteza de reacție este dată de relația:

$$v_1 = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot C_A$$

Pentru a doua reacție, în care se consumă reactantul B cu formarea produsului de reacție A, considerată ireversibilă de ordinul 1, viteza de reacție este dată de relația:

$$v_2 = -\frac{dc_B}{dt} = k_2 \cdot C_B$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_B = concentrația produsului de reacție B ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k_1 = constanta de viteză pentru reacția directă de ordinul unu (min^{-1})

k_2 = constanta de viteză pentru reacția inversă de ordinul unu (min^{-1})

Viteza globală a procesului reversibil (raportată la reactantul A) este dată de diferența dintre viteza de consum a reactantului A (corespunzător reacției directe) și viteza de formare a produsului de reacție A (corespunzător reacției inverse). Ecuația care exprimă viteza globală a variației speciei chimice A este dată de relația:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B$$

În momentul atingerii stării de echilibru, cele două reacții decurg cu aceleași viteze, în consecință compoziția sistemului va fi stabilă.

Inițial:	Intermediar:	La echilibru:
$t = 0$	$0 < t < t_E$	$t = t_E$
$C_A = C_{A0}$	$C_A = C_{A0} - X$	$C_A = C_{A0} - X_E$
$C_B = 0$	$C_B = X$	$C_B = X_E$

Prin X am notat concentrația consumată a reactantului A și concentrația produsului de reacție B formată în sistem între starea inițială și un moment de timp t (anterior stării de echilibru). Notația X_E este similară, corespunzătoare sistemului în starea de echilibru (care se atinge la timp infinit).

La echilibru, cele două viteze sunt egale $v_1 = v_2$:

$$v_1 = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot C_A = v_2 = -\frac{dc_B}{dt} = k_2 \cdot C_B$$

$$k_1 \cdot C_A = k_2 \cdot C_B$$

$$k_1 \cdot (C_{A0} - X_E) = k_2 \cdot X_E$$

$$k_1 \cdot C_{A0} - k_1 \cdot X_E = k_2 \cdot X_E$$

$$k_1 \cdot C_{A0} = k_1 \cdot X_E + k_2 \cdot X_E$$

$$k_1 \cdot C_{A0} = (k_1 + k_2) \cdot X_E$$

$$X_E = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_1 + k_2}$$

Constanta de echilibru se poate calcula cu relația:

$$K_E = \frac{C_{BE}}{C_{AE}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{X_E}{C_{A0} - X_E}$$

Revenim la modelarea evoluției reacției reversibile până la atingerea stării de echilibru:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B$$

Având în vedere că: $C_A = C_{A0} - X$ și $C_B = X$, ecuația poate fi scrisă în forma:

$$-\frac{d(C_{A0} - X)}{dt} = k_1 \cdot (C_{A0} - X) - k_2 \cdot X$$

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot C_{A0} - k_1 \cdot X - k_2 \cdot X$$

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot C_{A0} - (k_1 + k_2) \cdot X$$

În această relație înlocuim pe $k_1 \cdot C_{A0}$ cu $(k_1 + k_2) \cdot X_E$, conform condiției stării de echilibru și obținem ecuația diferențială în forma:

$$\frac{dX}{dt} = (k_1 + k_2) \cdot X_E - (k_1 + k_2) \cdot X$$

$$\frac{dX}{dt} = (k_1 + k_2) \cdot (X_E - X)$$

Integrând între limitele $t=0, X=0$ și $t=t, X=X$ obținem:

$$\int_{X=0}^{X=X} \frac{dX}{X_E - X} = (k_1 + k_2) \cdot \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$-\ln \frac{X_E - X}{X_E} = (k_1 + k_2) \cdot t$$

$$1 - \frac{X}{X_E} = e^{-(k_1 + k_2) \cdot t}$$

$$\frac{X}{X_E} = 1 - e^{-(k_1 + k_2) \cdot t}$$

Profilul de variație a concentrației reactantului A în timp este dat de relația:

$$X = X_E \cdot (1 - e^{-(k_1 + k_2) \cdot t})$$

$$C_A = C_{A0} - X = C_{A0} - X_E \cdot [1 - e^{-(k_1 + k_2) \cdot t}] = C_{A0} - \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_1 + k_2} \cdot [1 - e^{-(k_1 + k_2) \cdot t}]$$

Matematic, variația concentrației reactantului A în funcție de timp este o scădere exponențială, fapt care arată că atingerea stării de echilibru se realizează la timp infinit.

Variația concentrației produsului de reacție B este egală cu variația lui X:

$$C_B = X = X_E \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2) \cdot t})$$

Se poate considera noțiunea de **timp de înjumătățire a concentrației reactantului A**. În ecuația care redă profilul variației concentrației C_A în timp, se consideră $t=t_{1/2}$, $C_A=C_{A0}/2$ și se obține:

$$C_A = C_{A0} - X_E \cdot [1 - e^{-(k_1+k_2) \cdot t}]$$

$$\frac{1}{2} C_{A0} = C_{A0} - X_E \cdot [1 - e^{-(k_1+k_2) \cdot t_{1/2}}]$$

$$\frac{1}{2} C_{A0} = X_E \cdot [1 - e^{-(k_1+k_2) \cdot t_{1/2}}]$$

$$\frac{C_{A0}}{2 \cdot X_E} = 1 - e^{-(k_1+k_2) \cdot t_{1/2}}$$

$$1 - \frac{C_{A0}}{2 \cdot X_E} = e^{-(k_1+k_2) \cdot t_{1/2}}$$

Pe de altă parte avem:

$$k_1 \cdot C_{A0} = (k_1 + k_2) \cdot X_E$$

$$\frac{C_{A0}}{X_E} = \frac{k_1 + k_2}{k_1}$$

Relația se poate scrie în forma:

$$1 - \frac{k_1 + k_2}{2 \cdot k_1} = e^{-(k_1+k_2) \cdot t_{1/2}}$$

$$\frac{2k_1 - k_1 - k_2}{2 \cdot k_1} = e^{-(k_1+k_2) \cdot t_{1/2}}$$

$$\frac{k_1 - k_2}{2 \cdot k_1} = e^{-(k_1+k_2) \cdot t_{1/2}}$$

$$\ln \frac{k_1 - k_2}{2 \cdot k_1} = -(k_1 + k_2) \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = -\frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{k_1 - k_2}{2 \cdot k_1}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{2 \cdot k_1}{k_1 - k_2}$$

Se evidențiază următoarele aspecte:

i) modelul cinetic nu are sens dacă $k_2 > k_1$

ii) dacă $k_2 = 0$ se obține cazul particular al cineticii reacției ireversibile de ordinul unu:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{2 \cdot k_1}{k_1 - k_2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{2 \cdot k_1}{k_1} = \frac{1}{k_1} \ln 2 = \frac{0.693}{k_1}$$

Modelarea matematică a reacțiilor reversibile (reacția directă de ordin 1 și reacția inversă de ordin 1)

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “3.1 Reacții reversibile”, în worksheetul roșu “1 reversibil 1-1” se realizează modelarea matematică a reacțiilor reversibile (reacția directă de ordin 1 și reacția inversă de ordin 1). În pozițiile D9, D10 și D11 se introduc valorile constantelor de viteză k (min^{-1}) pentru reacția directă și inversă și valorile concentrațiilor inițiale ale reactantului A (mol/L). Profilele de variație în timp ale concentrațiilor reactantului A și ale concentrațiilor produsului de reacție B sunt trasate în diagrama prezentată în zona coloanelor J-T.

În cazul reacțiilor reversibile de ordinul 1, profilul de variație a concentrației reactantului în timp depinde de valoarea concentrației inițiale, de valorile constantelor de viteză pentru reacția directă și pentru reacția inversă:

$$C_A = C_{A0} - X = C_{A0} - X_E \cdot [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] = C_{A0} - \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_1 + k_2} \cdot [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

În figura 3.1.1.1. se prezintă variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și produsului B pentru cazul particular în care $n_1=1$; $n_2=1$; $C_{A0}=1$ mol/L; $k_1=0.2$ min^{-1} ; $k_2=0.1$ min^{-1} . În modelarea matematică am considerat constanta de viteză a reacției directe $k_1=1$ min^{-1} și variația constantei de viteză pentru reacția inversă pe domeniul $k_2 \in [0.0-0.9$ $\text{min}^{-1}]$ (figura 3.1.1.2.). În figurile 3.1.1.3. și 3.1.1.4. se prezintă variațiile corespunzătoare ale concentrațiilor reactantului A și produsului B în funcție de timp.

Figura nr. 3.1.1.1. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=1$; $n_2=1$.

($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k_1=0.2 \text{ min}^{-1}$; $k_2=0.1 \text{ min}^{-1}$)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrației produsului de reacție B.

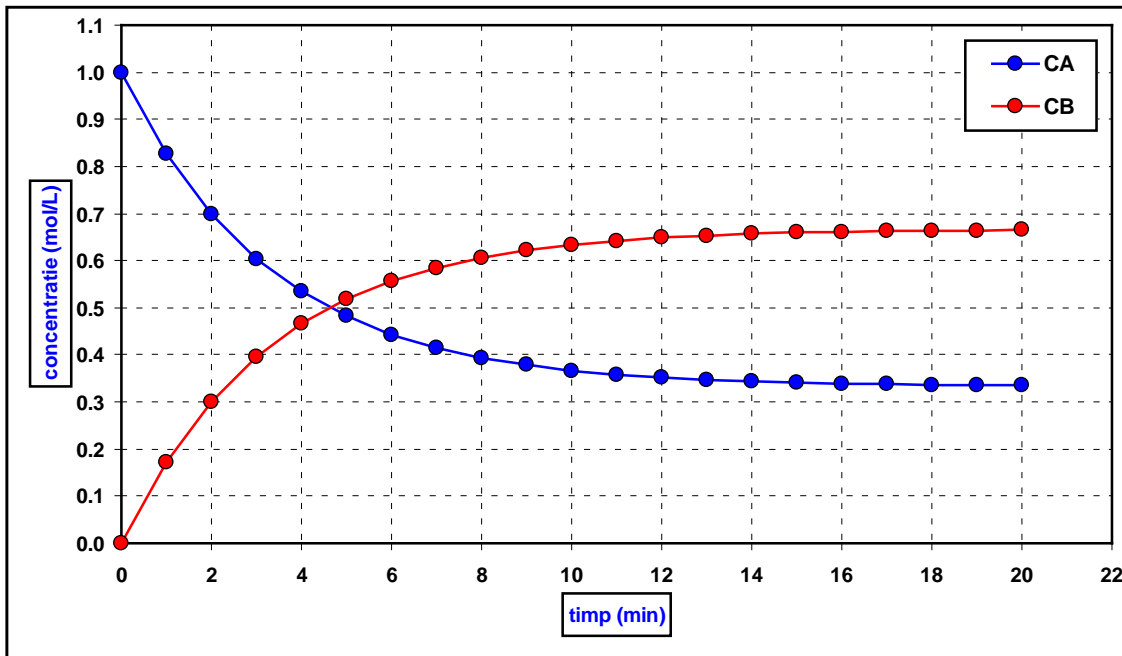


Figura nr. 3.1.1.2. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=1$; $n_2=1$ ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.

$k_1=1.0 \text{ min}^{-1}$ și $k_2 \in [0.0-0.9 \text{ min}^{-1}]$

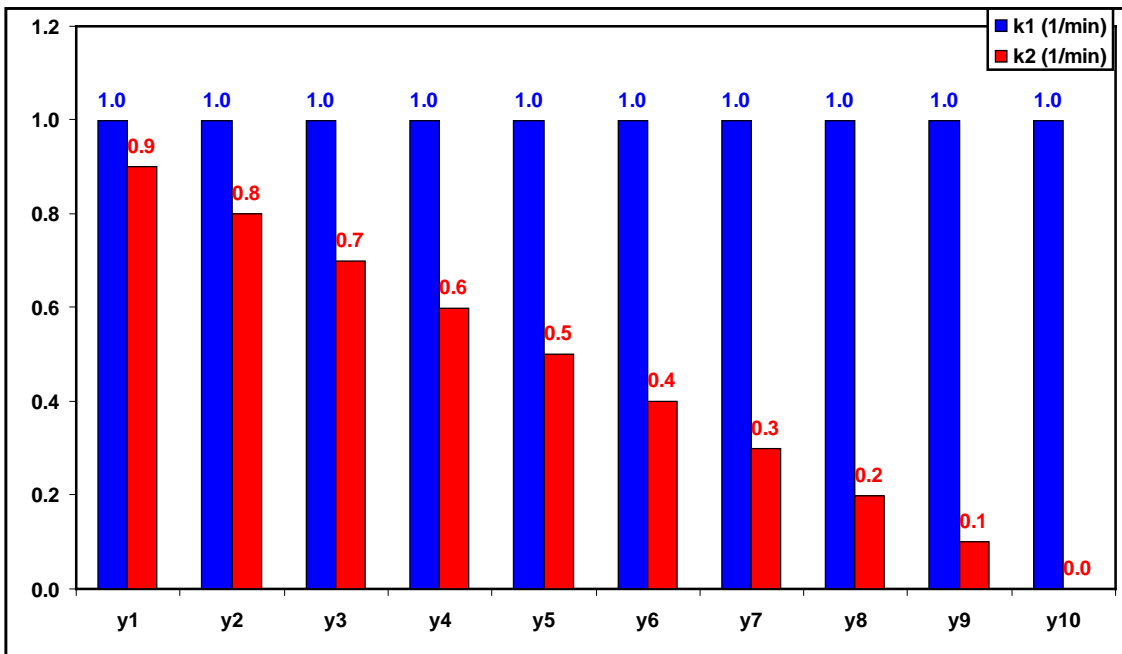


Figura nr. 3.1.1.3. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=1$; $n_2=1$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.1.1.2.

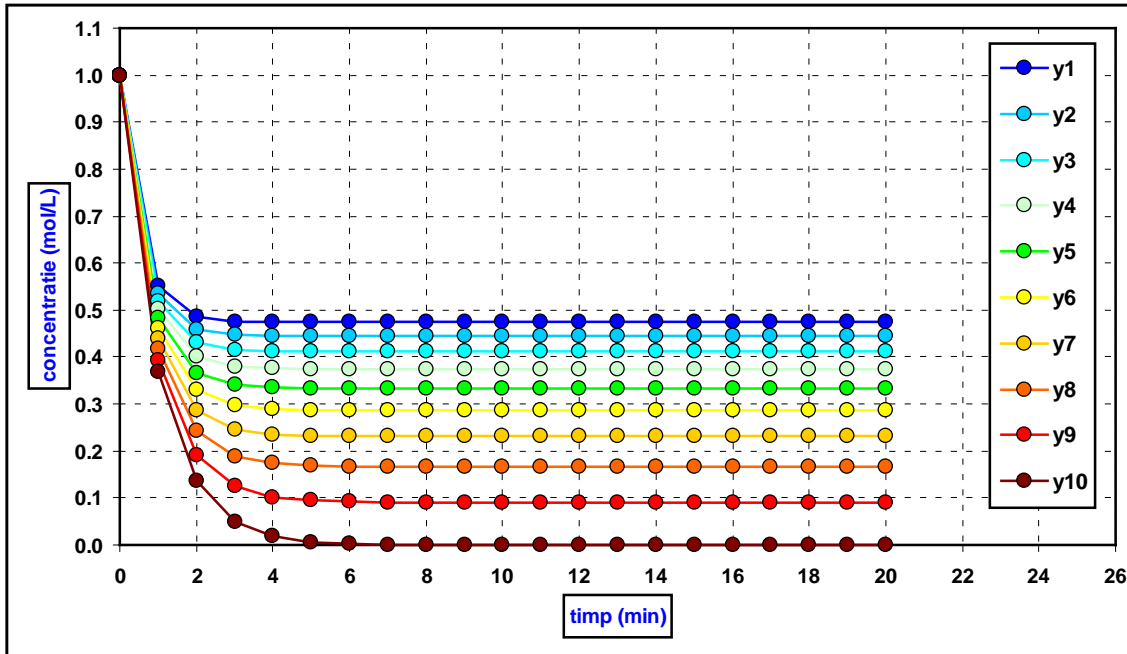
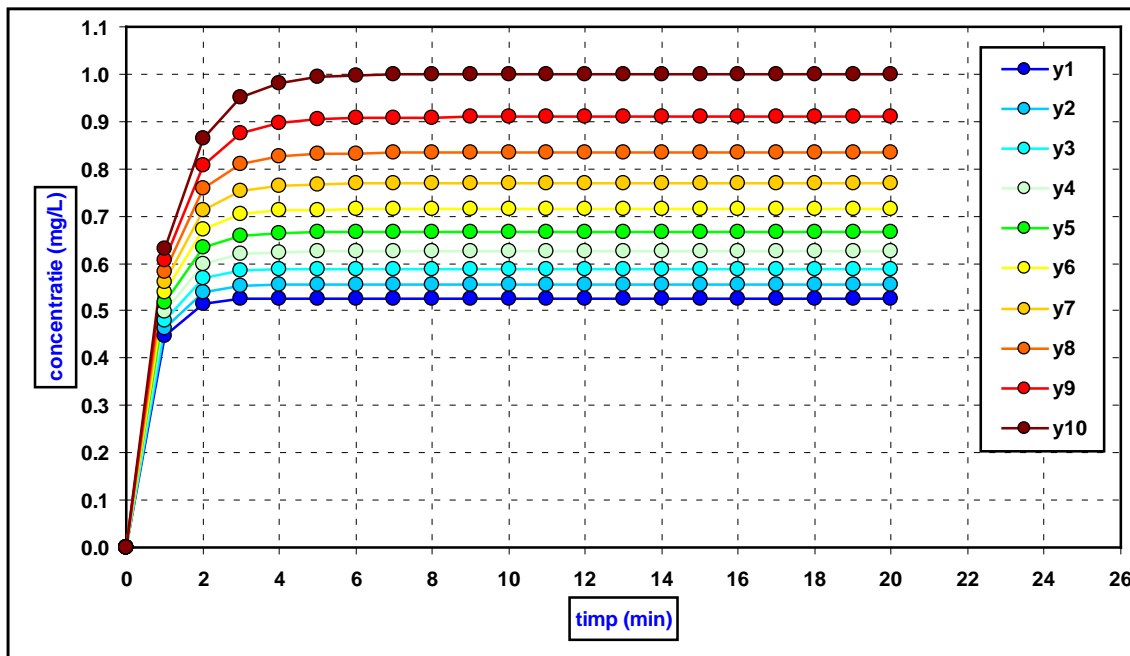


Figura nr. 3.1.1.4. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=1$; $n_2=1$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție B în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.1.1.2.

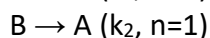
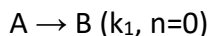


3.1.2. Reacția directă de ordin 0 și reacția inversă de ordin 1

Considerăm cel mai simplu caz al unei reacții de echilibru:



Procesul poate fi considerat ca o sumă de două reacții opuse:



Pentru prima reacție în care se consumă reactantul A cu formarea produsului B, considerată ireversibilă de ordinul 0, viteza de reacție este dată de relația:

$$v_1 = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot C_A^0 = k_1$$

Pentru a doua reacție în care se consumă reactantul B cu formarea produsului de reacție A, considerată ireversibilă de ordinul 1, viteza de reacție este dată de relația:

$$v_2 = -\frac{dc_B}{dt} = k_2 \cdot C_B$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_B = concentrația produsului de reacție B ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k_1 = constanta de viteză pentru reacția directă de ordinul zero ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

k_2 = constanta de viteză pentru reacția inversă de ordinul unu (min^{-1})

Viteza globală (raportată la reactantul A) este dată de diferența dintre viteza de consum a reactantului A (corespunzător reacției directe) și viteza de formare a produsului de reacție A (corespunzător reacției inverse). Ecuația care exprimă viteza globală de variație a speciei chimice A este dată de relația:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 - k_2 \cdot C_B$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 - k_2 \cdot C_B$$

$$-\frac{d(C_{A0} - X)}{dt} = k_1 - k_2 \cdot X$$

Prin X am notat concentrația consumată a reactantului A și concentrația produsului de reacție B formată în sistem între starea inițială și un moment de timp t (anterior stării de echilibru). Se obține următoarea ecuație diferențială:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 - k_2 \cdot X$$

$$\frac{dX}{k_1 - k_2 \cdot X} = dt$$

Integrând între limitele t=0, X=0 și t=t, X=X, obținem:

$$\int_{X=0}^{X=X} \frac{dX}{k_1 - k_2 \cdot X} = \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$-\frac{1}{k_2} \ln(k_1 - k_2 \cdot X) \Big|_0^X = t \Big|_0^t$$

$$\ln \frac{k_1 - k_2 \cdot X}{k_1} = -k_2 \cdot t$$

De unde se obține:

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

Profilul de variație a concentrației reactantului A în timp este dat de relația:

$$C_A = C_{A0} - X = C_{A0} - \frac{k_1}{k_2} \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot t})$$

Matematic, variația concentrației reactantului A în funcție de timp este o scădere exponențială, fapt care ar arata că atingerea stării de echilibru se realizează la timp infinit.

Concentrația produsului de reacție B este egală cu X:

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

Notația X_E este similară, corespunzătoare stării sistemului de echilibru.

La echilibru când $t \rightarrow \infty$ avem:

$$X_E = \lim_{t \rightarrow \infty} X = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{k_1}{k_2} \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot t}) = \frac{k_1}{k_2}$$

$$C_{AE} = C_{A0} - X_E = C_{A0} - \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_2 \cdot C_{A0} - k_1}{k_2}$$

$$C_{BE} = X_E = \frac{k_1}{k_2}$$

Se observă faptul că la echilibru se respectă relația: $C_{AE} + C_{BE} = C_{A0}$

Pentru cazul analizat se poate considera noțiunea de **timp de înjumătățire a concentrației reactantului A**. În ecuația care redă profilul variației concentrației C_A în timp, se consideră $t = t_{1/2}$ și $C_A = C_{A0}/2$ și se obține:

$$C_A = C_{A0} - \frac{k_1}{k_2} \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot t})$$

$$\frac{1}{2} C_{A0} = C_{A0} - \frac{k_1}{k_2} \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot t_{1/2}})$$

$$\frac{1}{2} C_{A0} = \frac{k_1}{k_2} \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot t_{1/2}})$$

$$1 - e^{-k_2 \cdot t_{1/2}} = \frac{C_{A0} \cdot k_2}{2 \cdot k_1}$$

$$e^{-k_2 \cdot t_{1/2}} = 1 - \frac{C_{A0} \cdot k_2}{2 \cdot k_1}$$

$$e^{-k_2 \cdot t_{1/2}} = \frac{2 \cdot k_1 - C_{A0} \cdot k_2}{2 \cdot k_1}$$

$$-k_2 \cdot t_{1/2} = \ln \frac{2 \cdot k_1 - C_{A0} \cdot k_2}{2 \cdot k_1}$$

$$t_{1/2} = -\frac{1}{k_2} \ln \frac{2 \cdot k_1 - C_{A0} \cdot k_2}{2 \cdot k_1}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2} \ln \frac{2 \cdot k_1}{2 \cdot k_1 - C_{A0} \cdot k_2}$$

Pentru ca sistemul celor două reacții chimice să aibe sens se impune condiția $2 \cdot k_1 > C_{A0} \cdot k_2$ (numitorul raportului de sub logaritm să fie un termen pozitiv), adică $k_2 < \frac{2 \cdot k_1}{C_{A0}}$

Dacă $k_2=0$ se ajunge la o situație de nedeterminare de tipul 0/0. În mod normal pentru acest caz particular ar trebui să ajungem la timpul de înjumătățire al reacției ireversibile de ordinul zero:

$$t_{1/2} = \frac{C_{A0}}{2 \cdot k_1}$$

Considerăm timpul de înjumătățire scris în forma:

$$t_{1/2} = -\frac{1}{k_2} \ln \frac{2 \cdot k_1 - C_{A0} \cdot k_2}{2 \cdot k_1}$$

Aplicăm relația lui L' Hopital:

$$t_{1/2} = \lim_{k_2 \rightarrow 0} \left[-\frac{1}{k_2} \ln \frac{2 \cdot k_1 - C_{A0} \cdot k_2}{2 \cdot k_1} \right] = \frac{d \left[\ln \frac{2 \cdot k_1 - C_{A0} \cdot k_2}{2 \cdot k_1} \right]}{\frac{d[k_2]}{d[-k_2]}}$$

Considerăm următoarele relații de derivare:

$$(a)' = 0$$

$$(aX)' = a$$

$$(\ln[f(x)])' = \frac{1}{f(x)} \cdot (f(x))'$$

Obținem:

$$t_{1/2} = \frac{d \left[\ln \frac{2 \cdot k_1 - C_{A0} \cdot k_2}{2 \cdot k_1} \right]}{\frac{d[k_2]}{d[-k_2]}} = \frac{\frac{2 \cdot k_1}{2 \cdot k_1 - C_{A0} \cdot k_2} \cdot \left(-\frac{C_{A0}}{2 \cdot k_1}\right)}{-1} = \frac{2 \cdot k_1}{2 \cdot k_1 - C_{A0} \cdot k_2} \cdot \frac{C_{A0}}{2 \cdot k_1} = \frac{C_{A0}}{2 \cdot k_1 - C_{A0} \cdot k_2}$$

Dacă $k_2=0$ se obține:

$$t_{1/2} = \frac{C_{A0}}{2 \cdot k_1 - C_{A0} \cdot k_2} = \frac{C_{A0}}{2 \cdot k_1}$$

Deci în cazul particular în care valoarea constantei de viteză a reacției inverse este egală cu zero, se obține timpul de înjumătățire al reacției ireversibile directe de ordinul zero.

Modelarea matematică a reacțiilor reversibile (reacția directă de ordin 0 și reacția inversă de ordin 1)

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “3.1 Reacții reversibile”, în worksheetul galben “2 reversibil 0-1” se realizează modelarea matematică a reacțiilor reversibile (reacția directă de ordin 0 și reacția inversă de ordin 1). În pozițiile D9, D10 și D11 se introduc valorile constantelor de viteză k pentru reacția directă și inversă și valorile concentrațiilor inițiale ale reactantului A (mol/L). Profilele de variație ale concentrațiilor reactantului A și ale concentrațiilor produsului de reacție B sunt trasate în diagrama prezentată în zona coloanelor J-T.

În cazul reacțiilor reversibile ($n_1=0$, $n_2=1$), profilul de variație a concentrației reactantului în timp depinde de valoarea concentrației inițiale, de valorile constantelor de viteză pentru reacția directă și pentru reacția inversă:

$$C_A = C_{A0} - X = C_{A0} - \frac{k_1}{k_2} \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot t})$$

În figura 3.1.2.1. se prezintă variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și produsului B pentru cazul particular în care $n_1=0$; $n_2=1$; $C_{A0}=2$ mol/L; $k_1=0.09$ mol·L⁻¹·min⁻¹; $k_2=0.03$ min⁻¹. În modelarea matematică am considerat constanta de viteză $k_1=0.09$ mol·L⁻¹·min⁻¹ și variația constantei de viteză k_2 pe domeniul [0.001-0.080 min⁻¹] (figura 3.1.2.2.). În figurile 3.1.2.3. și 3.1.2.4. se prezintă variațiile corespunzătoare ale concentrațiilor reactantului A și produsului B în funcție de timp.

Figura nr. 3.1.2.1. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=0$; $n_2=1$.

($C_{A0}=2 \text{ mol/L}$; $k_1=0.09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_2=0.03 \text{ min}^{-1}$)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrației produsului de reacție B.

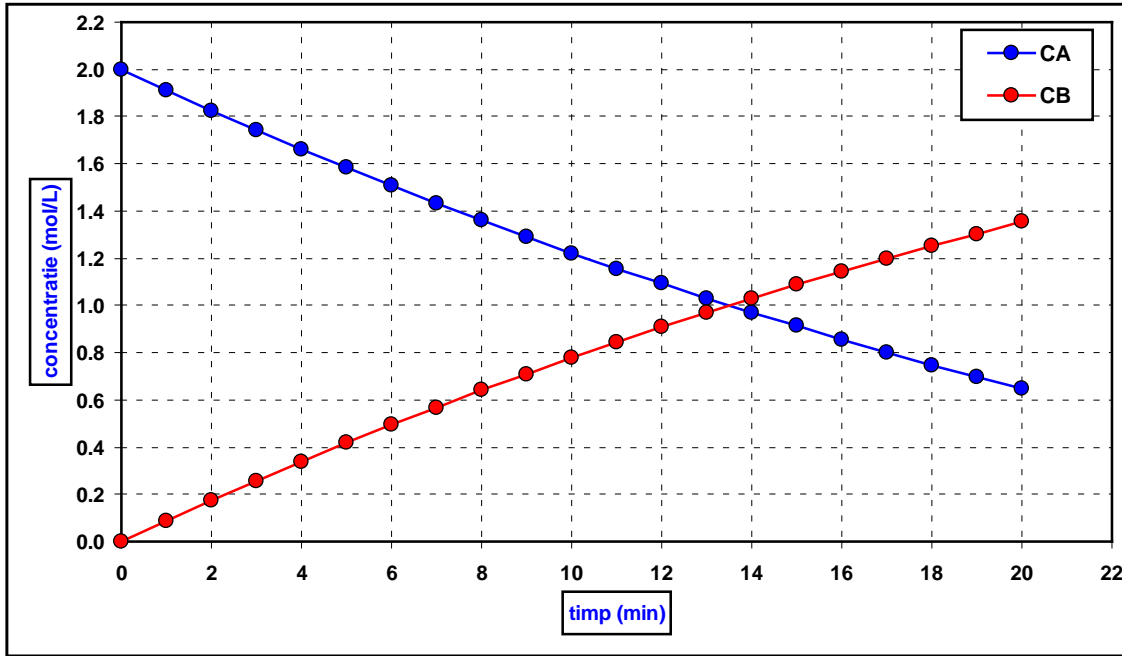


Figura nr. 3.1.2.2. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=0$; $n_2=1$ ($C_{A0}=2 \text{ mol/L}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.

$k_1 = 0.09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ și $k_2 \in [0.080-0.001 \text{ min}^{-1}]$

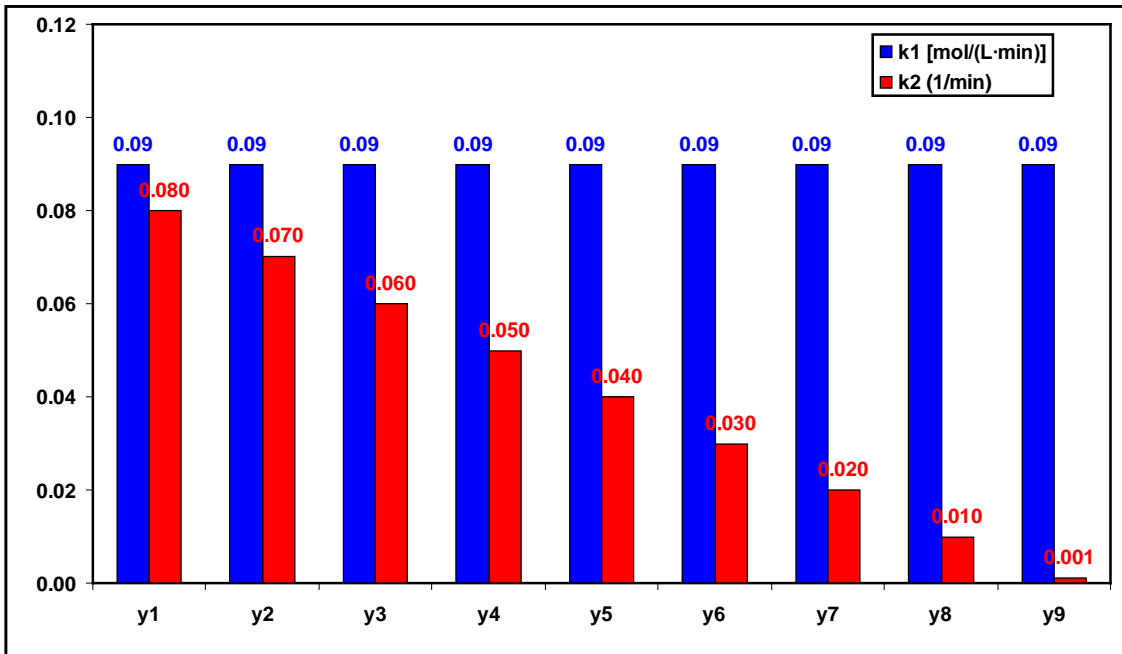


Figura nr. 3.1.2.3. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=0$; $n_2=1$ ($C_{A0}=2$ mol/L).
 Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.1.2.2.

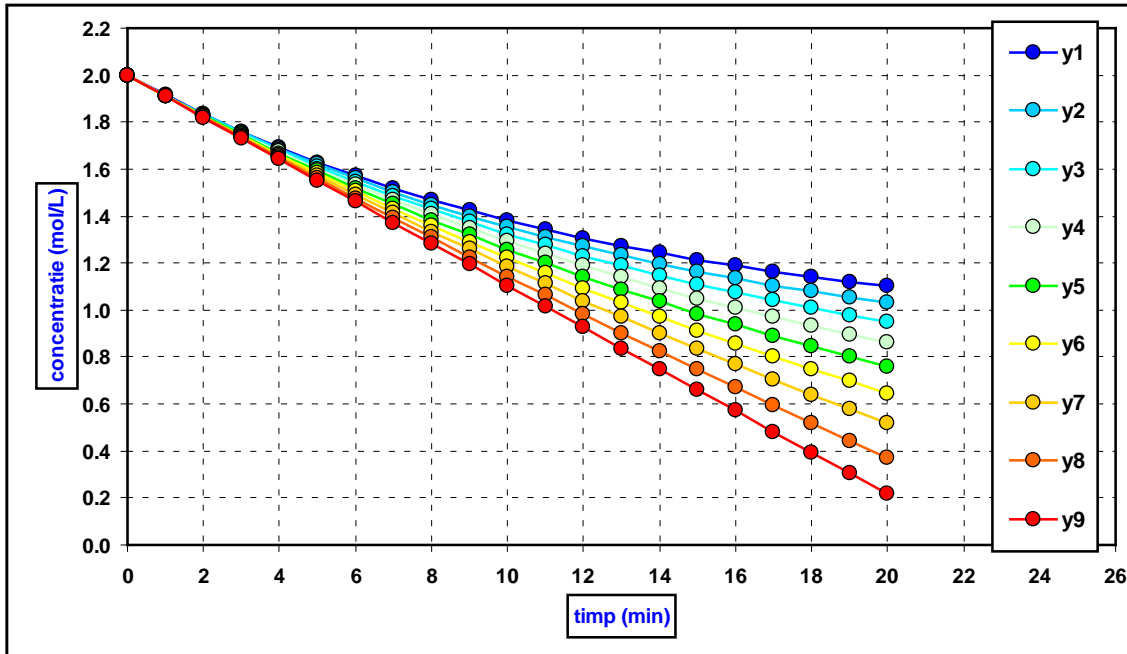
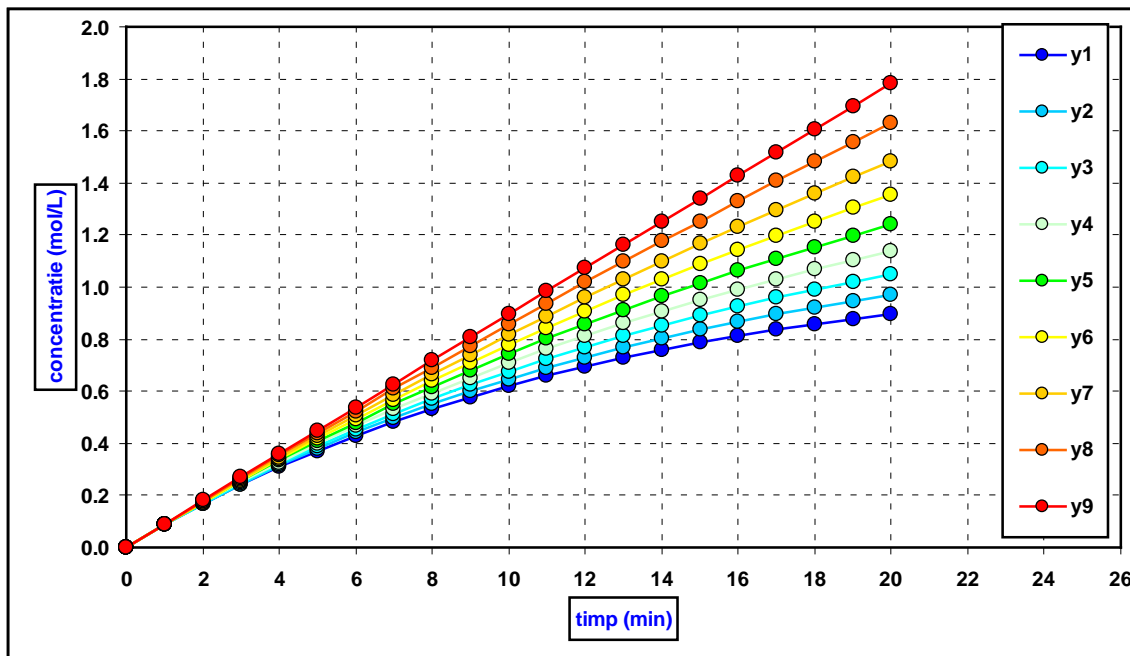


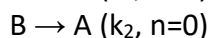
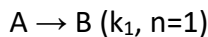
Figura nr. 3.1.2.4. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=0$; $n_2=1$ ($C_{A0}=2$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție B în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.1.2.2.



3.1.3. Reacția directă de ordin 1 și reacția inversă de ordin 0



Procesul poate fi considerat ca o sumă de doua reacții opuse:



Pentru prima reacție în care se consumă reactantul A cu formarea produsului B, considerată ireversibilă de ordinul 1, viteza de reacție este dată de relația:

$$v_1 = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot C_A^1 = k_1 \cdot C_A$$

Pentru a doua reacție în care se consumă reactantul B cu formarea produsului de reacție A, considerată ireversibilă de ordinul 0, viteza de reacție este data de relația:

$$v_2 = -\frac{dc_B}{dt} = k_2 \cdot C_B^0 = k_2$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_B = concentrația produsului de reacție B ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k_1 = constanta de viteză pentru reacția directă de ordinul unu (min^{-1})

k_2 = constanta de viteză pentru reacția inversă de ordinul zero ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

Viteza globală (raportată la reactantul A) este dată de diferența dintre viteza de consum a reactantului A (corespunzător reacției directe) și viteza de formare a produsului de reacție A (corespunzător reacției inverse). Ecuația care exprimă viteza globală de variație a speciei chimice A este dată de relația:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot C_A - k_2$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2$$

$$\frac{dC_A}{k_1 \cdot C_A - k_2} = -dt$$

Integrând între limitele $t=0, C_A=C_{A0}$ și $t=t, C_A=C_A$, obținem:

$$\int_{C_A=C_{A0}}^{C_A=C_A} \frac{dC_A}{k_1 \cdot C_A - k_2} = - \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\frac{1}{k_1} \cdot \ln(k_1 \cdot C_A - k_2) \Big|_{C_{A0}}^{C_A} = -t \Big|_0^t$$

$$\ln \frac{k_1 \cdot C_A - k_2}{k_1 \cdot C_{A0} - k_2} = -k_1 \cdot t$$

$$\frac{k_1 \cdot C_A - k_2}{k_1 \cdot C_{A0} - k_2} = e^{-k_1 \cdot t}$$

$$k_1 \cdot C_A - k_2 = (k_1 \cdot C_{A0} - k_2) \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

$$k_1 \cdot C_A = k_2 + (k_1 \cdot C_{A0} - k_2) \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

De unde se obține profilul de variație a concentrației reactantului A în timp:

$$C_A = \frac{k_2}{k_1} + (C_{A0} - \frac{k_2}{k_1}) \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

La echilibru când $t \rightarrow \infty$ avem:

$$C_{AE} = \frac{k_2}{k_1}$$

Concentrația produsului de reacție B se poate obține din bilantul concentrațiilor:

$$C_{A0} = C_A + C_B$$

$$C_B = C_{A0} - C_A = C_{A0} - \frac{k_2}{k_1} - (C_{A0} - \frac{k_2}{k_1}) \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

$$C_B = (C_{A0} - \frac{k_2}{k_1}) - (C_{A0} - \frac{k_2}{k_1}) \cdot e^{-k_1 \cdot t} = (C_{A0} - \frac{k_2}{k_1}) \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})$$

Pentru acest caz de cinetică, se poate considera timpul de înjumătățire a reactantului A:

$$t=t_{1/2} \quad C_A=C_{A0}/2$$

$$C_A = \frac{k_2}{k_1} + (C_{A0} - \frac{k_2}{k_1}) \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

$$\frac{1}{2} C_{A0} = \frac{k_2}{k_1} + (C_{A0} - \frac{k_2}{k_1}) \cdot e^{-k_1 \cdot t_{1/2}}$$

$$\frac{C_{A0}}{2} - \frac{k_2}{k_1} = (C_{A0} - \frac{k_2}{k_1}) \cdot e^{-k_1 \cdot t_{1/2}}$$

$$\frac{C_{A0} \cdot k_1 - 2 \cdot k_2}{2 \cdot k_1} = \frac{C_{A0} \cdot k_1 - k_2}{k_1} \cdot e^{-k_1 \cdot t_{1/2}}$$

$$e^{-k_1 \cdot t_{1/2}} = \frac{C_{A0} \cdot k_1 - 2 \cdot k_2}{2 \cdot k_1} \cdot \frac{k_1}{C_{A0} \cdot k_1 - k_2}$$

$$e^{-k_1 \cdot t_{1/2}} = \frac{C_{A0} \cdot k_1 - 2 \cdot k_2}{2 \cdot (C_{A0} \cdot k_1 - k_2)}$$

$$-k_1 \cdot t_{1/2} = \ln \frac{C_{A0} \cdot k_1 - 2 \cdot k_2}{2 \cdot (C_{A0} \cdot k_1 - k_2)}$$

$$t_{1/2} = -\frac{1}{k_1} \ln \frac{C_{A0} \cdot k_1 - 2 \cdot k_2}{2 \cdot (C_{A0} \cdot k_1 - k_2)}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{2 \cdot (C_{A0} \cdot k_1 - k_2)}{C_{A0} \cdot k_1 - 2 \cdot k_2}$$

Dacă $k_2=0$ se obține:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{2 \cdot (C_{A0} \cdot k_1 - k_2)}{C_{A0} \cdot k_1 - 2 \cdot k_2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{2 \cdot C_{A0} \cdot k_1}{C_{A0} \cdot k_1} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1}$$

Acest caz corespunde reacției ireversibile directe de ordinul unu.

Din formula timpului de înjumătățire se observă faptul că sistemul celor două reacții chimice are sens pentru condiția $k_2 < \frac{C_{A0} \cdot k_1}{2}$

Modelarea matematică a reacțiilor reversibile (reacția directă de ordin 1 și reacția inversă de ordin 0)

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “3.1 Reacții reversibile”, în worksheetul **albastru** “3 reversibil 1-0” se realizează modelarea matematică a reacțiilor reversibile (reacția directă de ordin 1 și reacția inversă de ordin 0). În pozițiile **D9**, **D10** și **D11** se introduc valorile constantelor de viteză k pentru reacția directă și inversă și valorile concentrațiilor inițiale ale reactantului A (mol/L). Profilele de variație ale concentrațiilor reactantului A și ale concentrațiilor produsului de reacție B sunt trasate în diagramele prezentate în zona coloanelor **J-T**.

În cazul reacțiilor reversibile ($n_1=1$, $n_2=0$), profilul de variație a concentrației reactantului în timp depinde de valoarea concentrației inițiale, de valorile constantelor de viteză pentru reacția directă și pentru reacția inversă:

$$C_A = \frac{k_2}{k_1} + \left(C_{A0} - \frac{k_2}{k_1}\right) \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

În figura 3.1.3.1. se prezintă variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și produsului B pentru cazul particular în care $n_1=1$; $n_2=0$; $C_{A0}=1$ mol/L; $k_1=0.65$ min⁻¹; $k_2=0.25$ mol·L⁻¹·min⁻¹. În modelarea matematică am considerat constanta reacției directe $k_1=1.0$ min⁻¹ și variația constantei de viteză $k_2 \in [0.00-0.49$ mol·L⁻¹·min⁻¹] (figura 3.1.3.2.). În figurile 3.1.3.3. și 3.1.3.4. se prezintă variațiile corespunzătoare ale concentrațiilor reactantului A și produsului B în funcție de timp.

Figura nr. 3.1.3.1. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=1$; $n_2=0$.

($C_{A0}=1$ mol/L; $k_1=0.65$ mol⁻¹; $k_2=0.25$ mol·L⁻¹·min⁻¹)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrației produsului de reacție B.

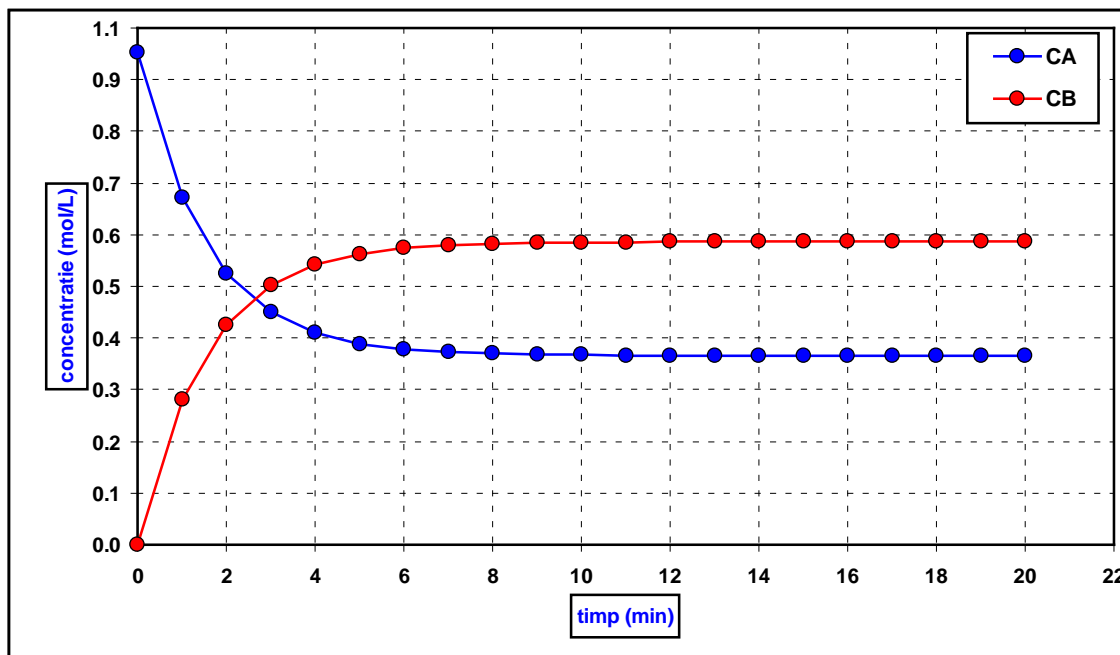


Figura nr. 3.1.3.2. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=1$; $n_2=0$ ($C_{A0}=1$ mol/L).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.
 $k_1= 1.0 \text{ min}^{-1}$ și $k_2 \in [0.49-0.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$

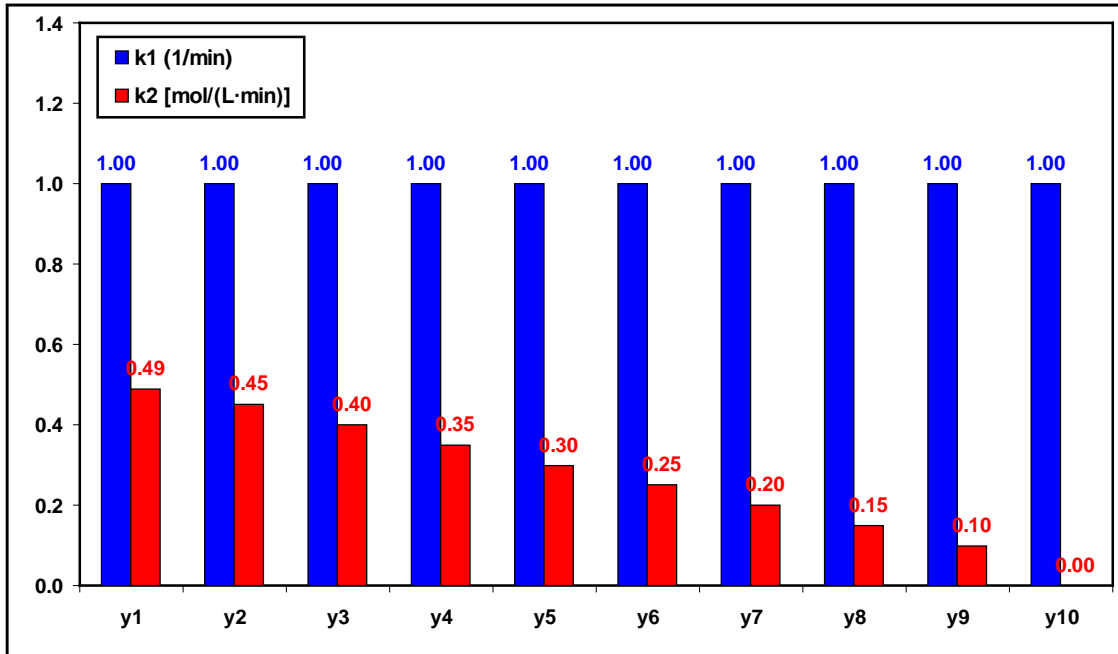


Figura nr. 3.1.3.3. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=1$; $n_2=0$ ($C_{A0}=1$ mol/L).

Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.1.3.2.

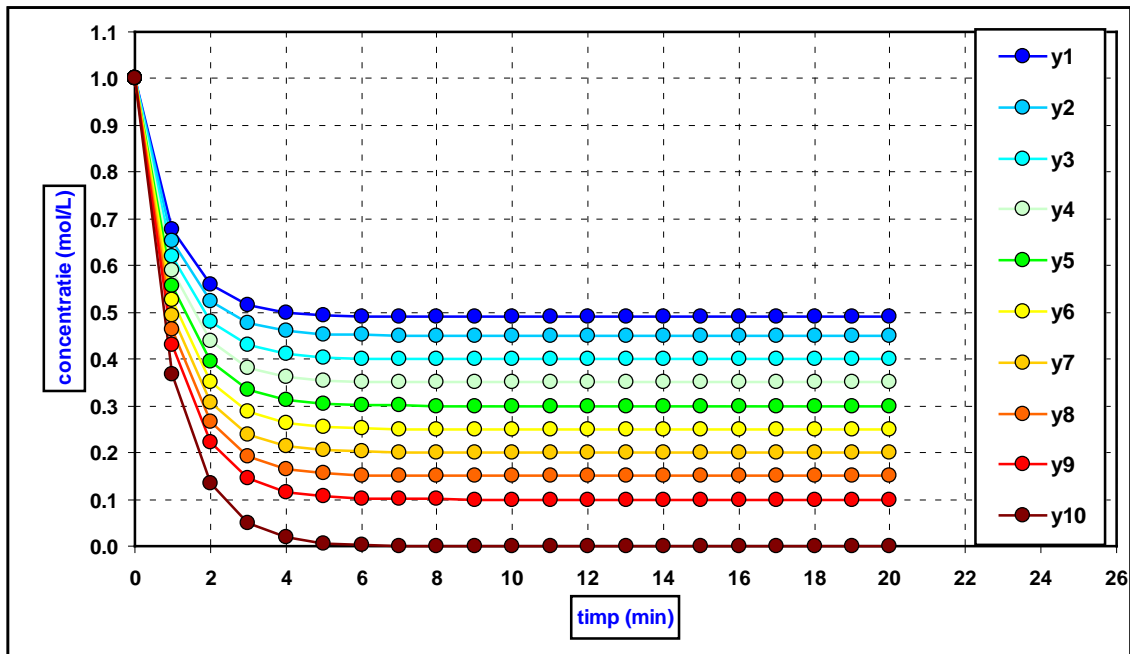
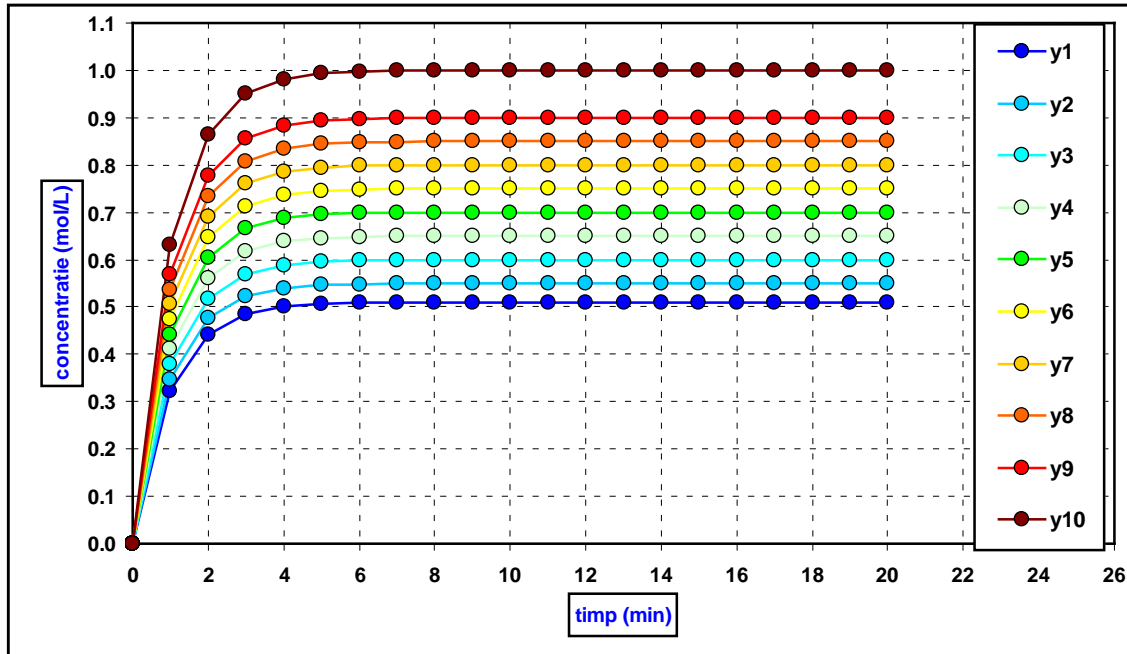
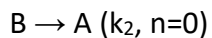
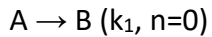


Figura nr. 3.1.3.4. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=1$; $n_2=0$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție B în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.1.3.2.



3.1.4. Reacția directă de ordin 0 și reacția inversă de ordin 0

Procesul reversibil poate fi considerat ca o sumă de două reacții opuse:



Pentru prima reacție în care se consumă reactantul A cu formarea produsului B, considerată ireversibilă de ordinul 0, viteza de reacție este dată de relația:

$$v_1 = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot C_A^0 = k_1$$

Pentru a doua reacție în care se consumă reactantul B cu formarea produsului de reacție A, considerată ireversibilă de ordinul 0, viteza de reacție este dată de relația:

$$v_2 = -\frac{dc_B}{dt} = k_2 \cdot C_B^0 = k_2$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_B = concentrația produsului de reacție B ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k_1 = constanta de viteză pentru reacția directă de ordinul zero ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

k_2 = constanta de viteză pentru reacția inversă de ordinul zero ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

Viteza globală (raportată la reactantul A) este dată de diferența dintre viteza de consum a reactantului A (corespunzător reacției directe) și viteza de formare a produsului de reacție A (corespunzător reacției inverse). Ecuația care exprimă viteza globală de variație a speciei chimice A este dată de relația:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 - k_2$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 - k_2$$

$$dC_A = -(k_1 - k_2)dt$$

Integrând între limitele $t=0$, $C_A = C_{A0}$ și $t=t$, $C_A = C_A$, obținem:

$$\int_{C_A=C_{A0}}^{C_A=C_A} dC_A = -(k_1 - k_2) \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$C_A - C_{A0} = -(k_1 - k_2) \cdot t$$

De unde se obține profilul de variație a concentrației reactantului A în timp:

$$C_A = C_{A0} - (k_1 - k_2) \cdot t$$

Concentrația produsului de reacție B se poate obține din bilantul concentrațiilor:

$$C_{A0} = C_A + C_B$$

$$C_B = C_{A0} - C_A = (k_1 - k_2) \cdot t$$

În cazul considerat al reacțiilor reversibile pentru care ordinele reacțiilor directe și inverse sunt egale cu zero, se observă faptul că nu are sens noțiunea de echilibru.

Dacă $v_1 = v_2$ atunci $k_1 = k_2$ iar din punct de vedere matematic nu ar fi posibilă variația concentrației reactantului A:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 - k_2 = 0 \qquad \frac{dC_A}{dt} = 0$$

Din punct de vedere matematic, nu se poate stabili un echilibru între două reacții ireversibile de ordinul zero. Pentru ca sistemul celor două reacții chimice să poată avea loc este necesară condiția $k_1 > k_2$. Nici în acest caz nu se poate vorbi despre un echilibru chimic.

Modelarea matematică a reacțiilor reversibile (reacția directă de ordin 0 și reacția inversă de ordin 0)

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “3.1 Reacții reversibile”, în worksheetul verde “4 reversibil 0-0” se realizează modelarea matematică a reacțiilor reversibile (reacția directă de ordin 0 și reacția inversă de ordin 0). În pozițiile D9, D10 și D11 se introduc valorile constantelor de viteză k pentru reacția directă și inversă și valorile concentrațiilor inițiale ale reactantului A (mol/L). Profilele de variație ale concentrațiilor reactantului A și ale concentrațiilor produsului de reacție B sunt trasate în diagramele prezentate în zona coloanelor J-T.

În cazul reacțiilor reversibile ($n_1=0$, $n_2=0$), profilul de variație a concentrației reactantului în timp depinde de valoarea concentrației inițiale, de valorile constantelor de viteză pentru reacția directă și pentru reacția inversă:

$$C_A = C_{A0} - (k_1 - k_2) \cdot t$$

În figura 3.1.4.1. se prezintă variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și produsului B pentru cazul particular în care $n_1=0$; $n_2=0$; $C_{A0}=1$ mol/L; $k_1=0.05$ mol·L⁻¹·min⁻¹; $k_2=0.03$ mol·L⁻¹·min⁻¹. În modelarea matematică am considerat constanta de viteză pentru reacția directă $k_1=0.05$ mol·L⁻¹·min⁻¹ și variația constantei de viteză a reacției inverse pe domeniul $k_2 \in [0.00-0.05$ mol·L⁻¹·min⁻¹] (figura 3.1.4.2.). În figurile 3.1.4.3. și 3.1.4.4. se prezintă variațiile corespunzătoare ale concentrațiilor reactantului A și produsului B în funcție de timp.

Figura nr. 3.1.4.1. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=0$; $n_2=0$.

($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k_1=0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_2=0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrației produsului de reacție B.

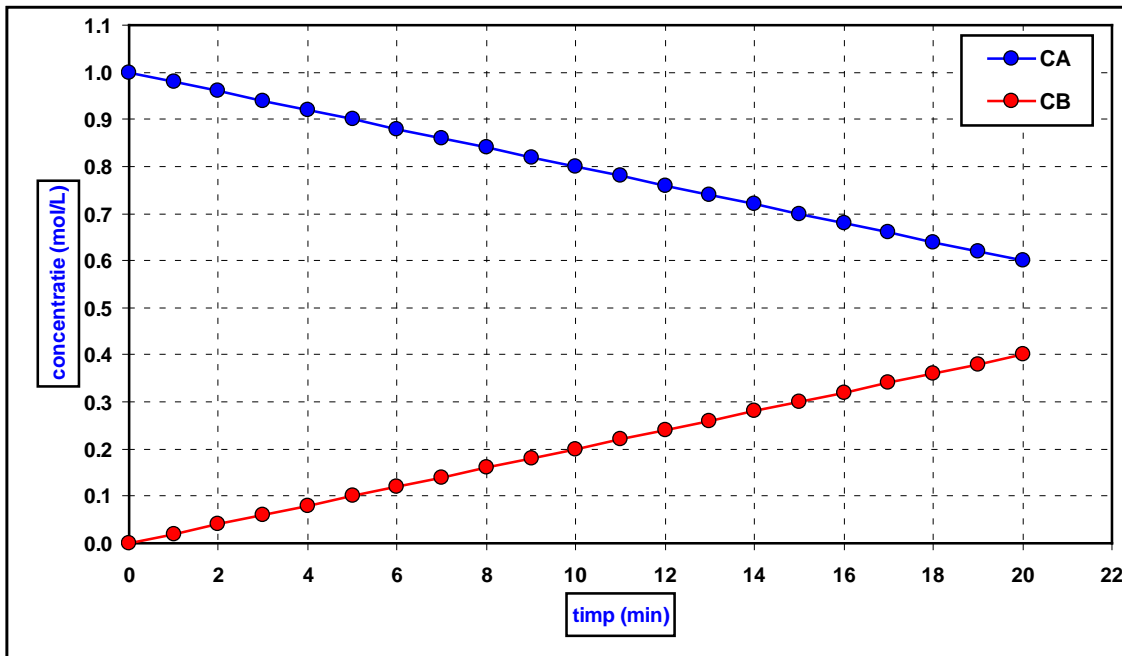


Figura nr. 3.1.4.2. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=0$; $n_2=0$ ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.

$k_1=0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ și $k_2 \in [0.00-0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$

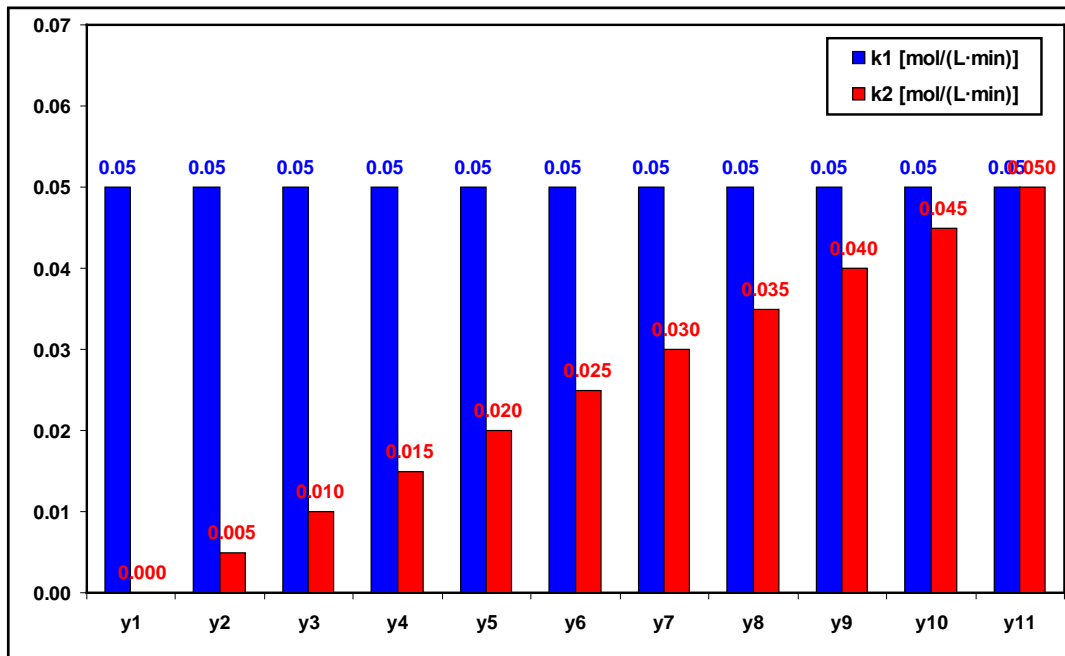


Figura nr. 3.1.4.3. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=0$; $n_2=0$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.1.4.2.

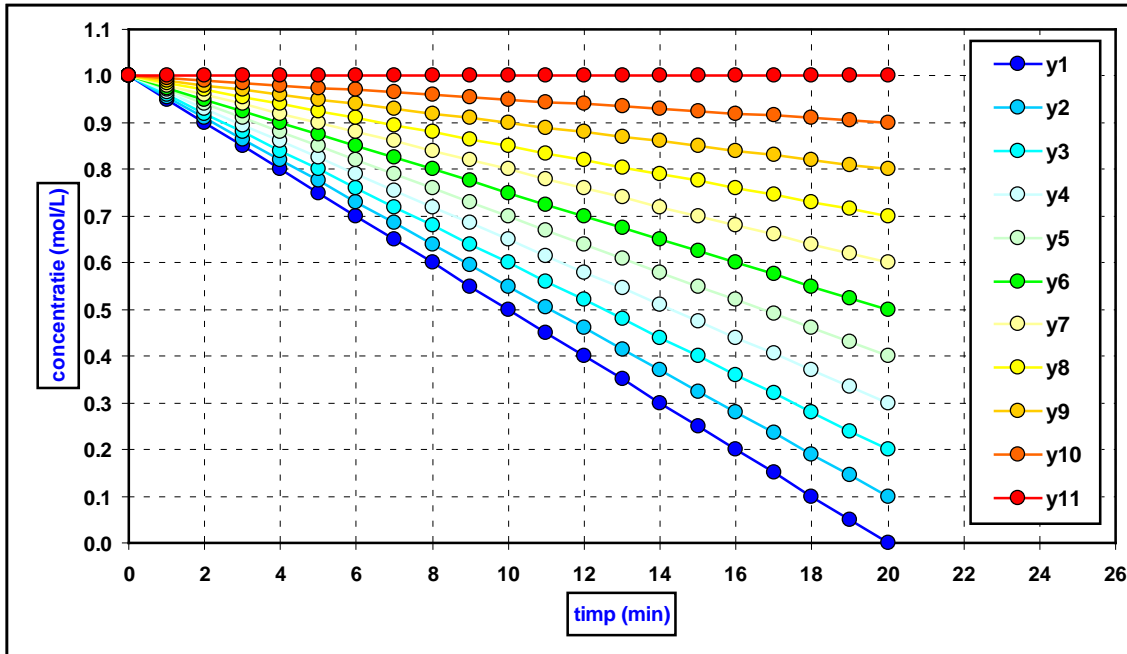
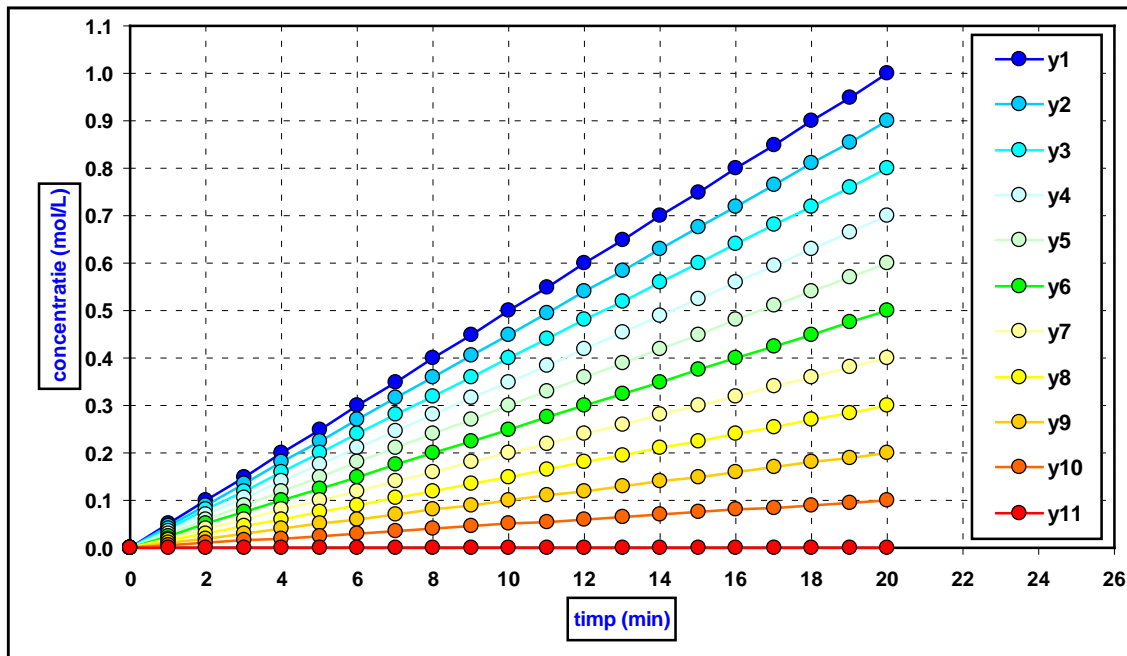
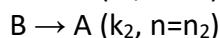
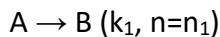


Figura nr. 3.1.4.4. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=0$; $n_2=0$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție B în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.1.4.2.



3.1.5. Cazul general: reacția directă de ordin n_1 și reacția inversă de ordin n_2

Procesul reversibil poate fi considerat ca o sumă de două reacții opuse:



În prima reacție în care se consumă reactantul A cu formarea produsului B, considerată ireversibilă de ordinul n_1 , viteza de reacție este dată de relația:

$$v_1 = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot C_A^{n_1}$$

În a doua reacție în care se consumă reactantul B cu formarea produsului de reacție A, considerată ireversibilă de ordinul n_2 , viteza de reacție este dată de relația:

$$v_2 = -\frac{dc_B}{dt} = k_2 \cdot C_B^{n_2}$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_B = concentrația produsului de reacție B ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k_1 = constanta de viteză pentru reacția directă de ordinul n ($\text{L}^{n-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n}$)

k_2 = constanta de viteză pentru reacția inversă de ordinul n ($\text{L}^{n-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n}$)

n_1 = ordinul de reacție pentru reacția directă

n_2 = ordinul de reacție pentru reacția inversă

Viteza globală (raportată la reactantul A) este dată de diferența dintre viteza de consum a reactantului A (corespunzător reacției directe) și viteza de formare a produsului de reacție A (corespunzător reacției inverse). Ecuația care exprimă viteza globală de variație a speciei chimice A este dată de relația:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot C_A^{n_1} - k_2 \cdot C_B^{n_2}$$

În momentul atingerii stării de echilibru, cele două reacții decurg cu aceleași viteze, în consecință compoziția sistemului va fi stabilă.

Inițial:	Intermediar:	La echilibru:
$t=0$	$0 < t < t_E$	$t=t_E$
$C_A=C_{A0}$	$C_A=C_{A0}-X$	$C_A=C_{A0}-X_E$
$C_B=0$	$C_B=X$	$C_B=X_E$
$V_1 \neq 0$ și $V_2 \neq 0$	$V_1 \neq 0$ și $V_2 \neq 0$	$V_1=V_2$

Prin X am notat concentrația consumată a reactantului A și concentrația produsului de reacție B formată în sistem între starea inițială și un moment de timp t (anterior stării de echilibru). Notatia X_E este similară, corespunzătoare stării sistemului de echilibru.

La echilibru $v_1=v_2$:

$$k_1 \cdot C_A^{n_1} = k_2 \cdot C_B^{n_2}$$

$$k_1 \cdot (C_{A0} - X_E)^{n_1} = k_2 \cdot X_E^{n_2}$$

Considerăm funcția:

$$f(X) = k_1 \cdot (C_{A0} - X)^{n_1} - k_2 \cdot X^{n_2}$$

Valoarea lui X_E reprezintă soluția ecuației $f(X)=0$ care poate fi rezolvată numeric.

Ecuația care exprimă viteza globală de variație a speciei chimice A poate fi exprimată în forma:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{d(C_A - X)}{dt} = \frac{dX}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot C_A^{n_1} - k_2 \cdot C_B^{n_2} = k_1 \cdot (C_{A0} - X)^{n_1} - k_2 \cdot X^{n_2}$$

Viteza globală de variație a speciei A în timp este dată de ecuația diferențială:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot (C_{A0} - X)^{n_1} - k_2 \cdot X^{n_2}$$

Aceasta poate fi rezolvată numeric prin metoda Runge-Kutta de ordinul 4 (RK4). Algoritmul matematic este următorul:

Considerăm ecuația diferențială de tipul:

$$\frac{dX}{dt} = f(t, X)$$

$$X(t_0) = X_0$$

Soluțiile ecuației diferențiale sunt calculate iterativ, conform relației:

$$X_{n+1} = X_n + \frac{h}{6} \cdot [K_1 + 2 \cdot K_2 + 2 \cdot K_3 + K_4]$$

unde:

$$K_1 = f(t_n, X_n)$$

$$K_2 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, X_n + \frac{h}{2} \cdot K_1\right)$$

$$K_3 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, X_n + \frac{h}{2} \cdot K_2\right)$$

$$K_4 = f(t_n + h, X_n + h \cdot K_3)$$

h (min) reprezintă pasul de iterație:

$$t_{n+1} = t_n + h$$

Aplicăm metoda RK4 pentru aproximarea numerică a soluțiilor ecuației diferențiale:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot (C_{A0} - X)^{n_1} - k_2 \cdot X^{n_2}$$

$$f(t, X) = k_1 \cdot (C_{A0} - X)^{n_1} - k_2 \cdot X^{n_2}$$

Pentru înțelegerea aplicării metodei RK4 la rezolvarea ecuației diferențiale care descrie cinetica considerată, se prezintă primii 3 pași ai procesului de iterație:

Pasul 1 de iterație:

$$t_0 = 0$$

$$X(t_0) = X(0) = 0$$

$$K_1 = f(t_n, X_n) = f(t_0, X_0) = f(0,0) = k_1 \cdot (C_{A0} - 0)^{n_1} - k_2 \cdot 0^{n_2} = k_1 \cdot C_{A0}^{n_1} - k_2$$

$$K_2 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, X_n + \frac{h}{2} \cdot K_1\right) = f\left(t_0 + \frac{h}{2}, X_0 + \frac{h}{2} \cdot K_1\right) = f\left(\frac{h}{2}, \frac{h}{2} \cdot K_1\right) = k_1 \cdot \left(C_{A0} - \frac{h}{2} \cdot K_1\right)^{n_1} - k_2 \cdot \left(\frac{h}{2} \cdot K_1\right)^{n_2}$$

$$K_3 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, X_n + \frac{h}{2} \cdot K_2\right) = f\left(t_0 + \frac{h}{2}, X_0 + \frac{h}{2} \cdot K_2\right) = f\left(\frac{h}{2}, \frac{h}{2} \cdot K_2\right) = k_1 \cdot \left(C_{A0} - \frac{h}{2} \cdot K_2\right)^{n_1} - k_2 \cdot \left(\frac{h}{2} \cdot K_2\right)^{n_2}$$

$$K_4 = f(t_n + h, X_n + h \cdot K_3) = f(t_0 + h, X_0 + h \cdot K_3) = f(h, h \cdot K_3) = k_1 \cdot (C_{A0} - h \cdot K_3)^{n_1} - k_2 \cdot (h \cdot K_3)^{n_2}$$

$$X_{n+1} = X_1 = X_0 + \frac{h}{6} \cdot [K_1 + 2 \cdot K_2 + 2 \cdot K_3 + K_4]$$

Pasul 2 de iterație:

$$t_1 = t_0 + h = 0 + h = h$$

$$X(t_1) = X_1$$

$$K_1 = f(t_n, X_n) = f(t_1, X_1) = f(h, X_1) = k_1 \cdot (C_{A0} - X_1)^{n_1} - k_2 \cdot X_1^{n_2}$$

$$K_2 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, X_n + \frac{h}{2} \cdot K_1\right) = f\left(t_1 + \frac{h}{2}, X_1 + \frac{h}{2} \cdot K_1\right) = f\left(h + \frac{h}{2}, X_1 + \frac{h}{2} \cdot K_1\right) = k_1 \cdot [C_{A0} - (X_1 + \frac{h}{2} \cdot K_1)]^{n_1} - k_2 \cdot (X_1 + \frac{h}{2} \cdot K_1)^{n_2}$$

$$K_3 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, X_n + \frac{h}{2} \cdot K_2\right) = f\left(t_1 + \frac{h}{2}, X_1 + \frac{h}{2} \cdot K_2\right) = f\left(h + \frac{h}{2}, X_1 + \frac{h}{2} \cdot K_2\right) = k_1 \cdot [C_{A0} - (X_1 + \frac{h}{2} \cdot K_2)]^{n_1} - k_2 \cdot (X_1 + \frac{h}{2} \cdot K_2)^{n_2}$$

$$K_4 = f(t_n + h, X_n + h \cdot K_3) = f(t_1 + h, X_1 + h \cdot K_3) = f(2h, X_1 + h \cdot K_3) = k_1 \cdot [C_{A0} - (X_1 + h \cdot K_3)]^{n_1} - k_2 \cdot (X_1 + h \cdot K_3)^{n_2}$$

$$X_{n+1} = X_2 = X_1 + \frac{h}{6} \cdot [K_1 + 2 \cdot K_2 + 2 \cdot K_3 + K_4]$$

Pasul 3 de iterație:

$$t_2 = t_1 + h = h + h = 2h$$

$$X(t_2) = X_2$$

$$K_1 = f(t_n, X_n) = f(t_2, X_2) = f(2h, X_2) = k_1 \cdot (C_{A0} - X_2)^{n_1} - k_2 \cdot X_2^{n_2}$$

$$K_2 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, X_n + \frac{h}{2} \cdot K_1\right) = f\left(t_2 + \frac{h}{2}, X_2 + \frac{h}{2} \cdot K_1\right) = f\left(2h + \frac{h}{2}, X_2 + \frac{h}{2} \cdot K_1\right) = k_1 \cdot [C_{A0} - (X_2 + \frac{h}{2} \cdot K_1)]^{n_1} - k_2 \cdot (X_2 + \frac{h}{2} \cdot K_1)^{n_2}$$

$$K_3 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, X_n + \frac{h}{2} \cdot K_2\right) = f\left(t_2 + \frac{h}{2}, X_2 + \frac{h}{2} \cdot K_2\right) = f\left(2h + \frac{h}{2}, X_2 + \frac{h}{2} \cdot K_2\right) = k_1 \cdot [C_{A0} - (X_2 + \frac{h}{2} \cdot K_2)]^{n_1} - k_2 \cdot (X_2 + \frac{h}{2} \cdot K_2)^{n_2}$$

$$K_4 = f(t_n + h, X_n + h \cdot K_3) = f(t_2 + h, X_2 + h \cdot K_3) = f(3h, X_2 + h \cdot K_3) = k_1 \cdot [C_{A0} - (X_2 + h \cdot K_3)]^{n_1} - k_2 \cdot (X_2 + h \cdot K_3)^{n_2}$$

$$X_{n+1} = X_3 = X_2 + \frac{h}{6} \cdot [K_1 + 2 \cdot K_2 + 2 \cdot K_3 + K_4]$$

Procesul de iterație va decurge în mod similar (în pași succesivi de timp de h) până la atingerea momentului de timp final până la care se dorește determinarea profilelor de concentrație. Profilele reactantului A și B în timp se construiesc ținând cont de relațiile:

$$C_A = C_{A0} - X$$

$$C_B = X$$

Modelarea matematică a reacțiilor reversibile (reacția directă de ordin n_1 și reacția inversă de ordin n_2)

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “3.1 Reacții reversibile”, în worksheetul maro “5 reversibil n1-n2 (RK)” se realizează modelarea matematică a reacțiilor reversibile (reacția directă de ordin n_1 și reacția inversă de ordin n_2). În pozițiile D7 și D8 se introduc valorile constantelor de viteză k_1 și k_2 pentru reacția directă și inversă, în poziția D9 se introduce valoarea concentrației inițiale a reactantului A (mol/L) iar în pozițiile E7 și E8 se introduc valorile ordinilor de reacție pentru reacția directă și reacția inversă. În poziția D10 se introduce valoarea pasului de iterație h (min) utilizat în cadrul metodei RK4.

În cazul reacțiilor reversibile (n_1, n_2), profilul de variație a concentrației reactantului în timp depinde de valoarea concentrației inițiale, de valorile constantelor de viteză și ale ordinilor de reacție pentru reacția directă și pentru reacția inversă:

$$C_A = C_A(C_{A0}, n_1, n_2, k_1, k_2, t)$$

Stabilirea profilului de variație a reactantului A și a produsului de reacție B, se poate realiza prin aproximarea numerică Runge-Kutta (RK4) a ecuației diferențiale:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot (C_{A0} - X)^{n_1} - k_2 \cdot X^{n_2}$$

$$C_A = C_{A0} - X$$

$$C_B = X$$

În figura 3.1.5.1. se prezintă variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și produsului B pentru cazul particular în care $n_1=2$; $n_2=1$; $C_{A0}=2$ mol/L; $k_1=0.8$ L ^{n_1 -1}·min⁻¹·mol^{1- n_1} ; $k_2=0.2$ L ^{n_2 -1}·min⁻¹·mol^{1- n_2} . În modelarea matematică am considerat constanta de viteză a reacției directe $k_1=1$ L ^{n_1 -1}·min⁻¹·mol^{1- n_1} și variația constantei reacției inverse pe domeniul $k_2 \in [0.0-0.9$ L ^{n_2 -1}·min⁻¹·mol^{1- n_2}] ($n_1=2$; $n_2=1$) (figura 3.1.5.2.). În figurile 3.1.5.3. și 3.1.5.4. se prezintă variațiile corespunzătoare ale concentrațiilor reactantului A și produsului B în funcție de timp.

Figura nr. 3.1.5.1. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul n_1 și n_2 .
 ($C_{A0}=2 \text{ mol/L}$; $k_1=0.8 \text{ L}^{n-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n}$; $k_2=0.2 \text{ L}^{n-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n}$; $n_1=2$; $n_2=1$)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, n_1, n_2, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrației produsului de reacție B.

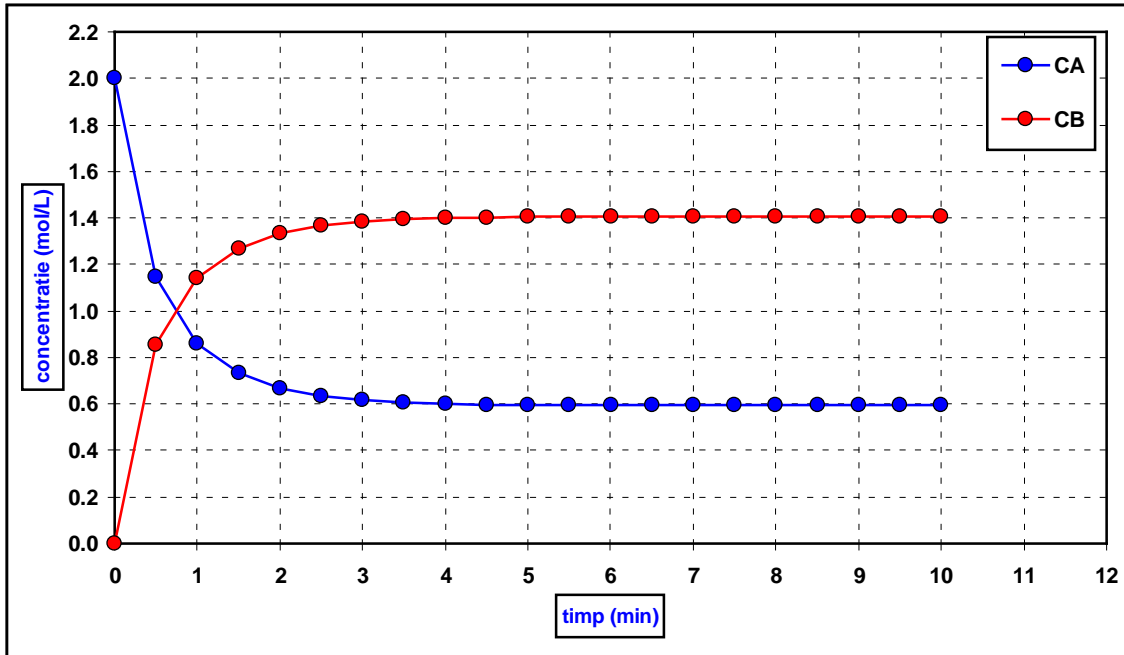


Figura nr. 3.1.5.2. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=n_1$; $n_2=n_2$ ($C_{A0}=2 \text{ mol/L}$; $n_1=2$; $n_2=1$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, n_1, n_2, t)$.

$k_1= 1.0 \text{ L}^{n-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n}$ și $k_2 \in [0.0-0.9] \text{ L}^{n-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n}$

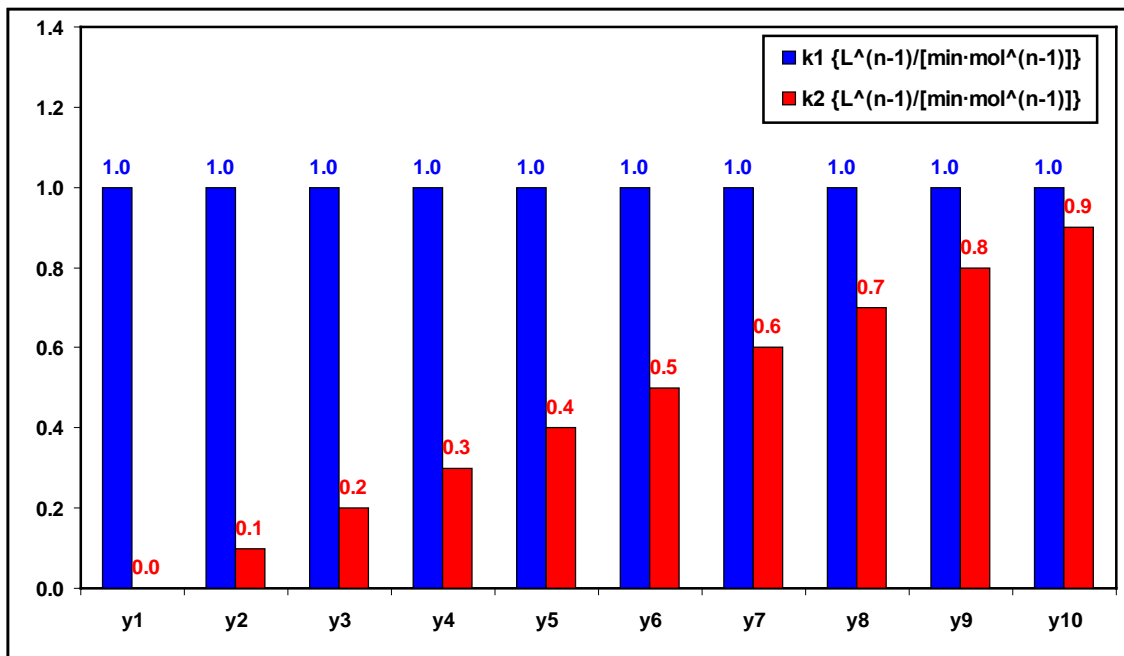


Figura nr. 3.1.5.3. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=n_1$; $n_2=n_2$ ($C_{A0}=2$ mol/L; $n_1=2$; $n_2=1$).
 Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.1.5.2.

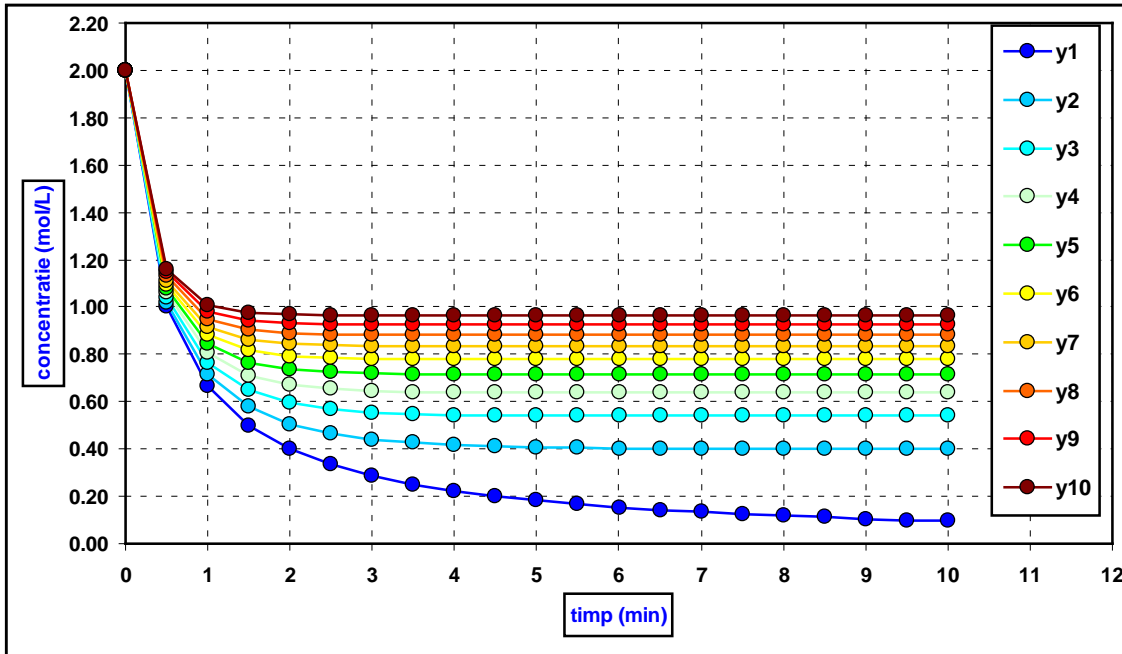
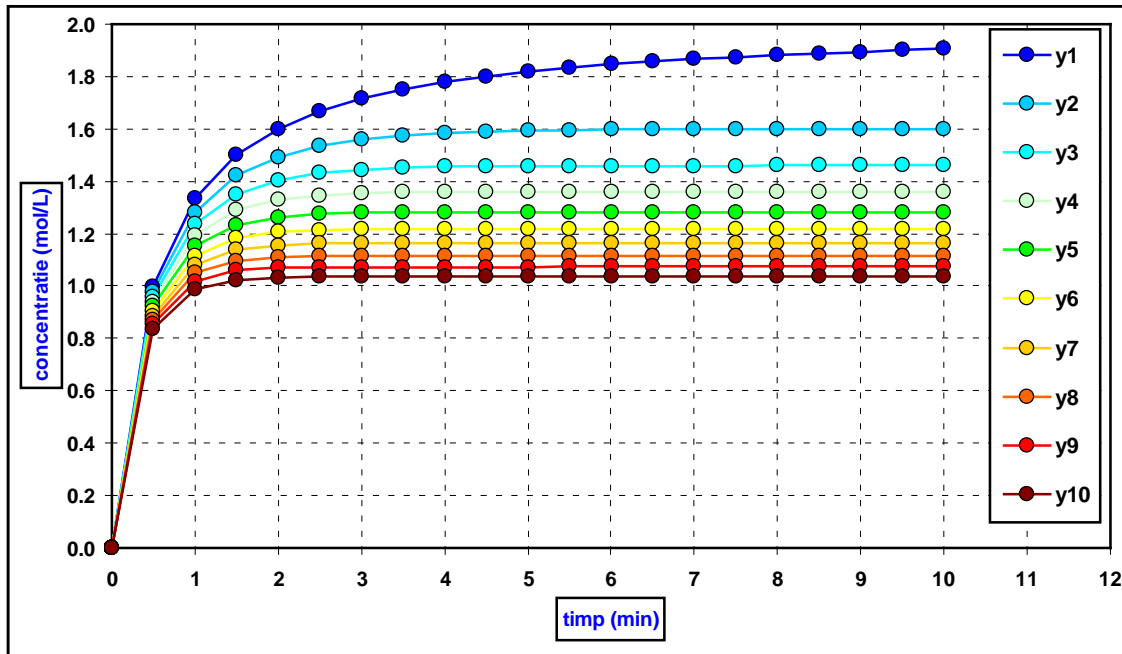


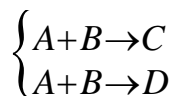
Figura nr. 3.1.5.4. Cinetica reacțiilor reversibile de ordinul $n_1=n_1$; $n_2=n_2$ ($C_{A0}=2$ mol/L; $n_1=2$; $n_2=1$).
 Variațiile concentrației produsului de reacție B în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.1.5.2.



3.2. Cinetica reacțiilor paralele

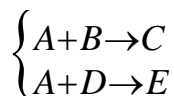
Reacțiile paralele pot fi de mai multe feluri:

1. **reacții paralele gemene** (în care reactantul A reacționează cu același reactant B, dar formează produși de reacție diferiți: C din prima reacție și D din reacția a doua):



Un exemplu de sistem de reacții paralele gemene poate fi considerat procesul de nitrare a fenolului în care indiferent de timp, amestecul de produși conține: 50% para nitrofenol, 45% orto nitrofenol și 5% meta nitrofenol.

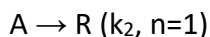
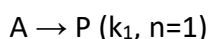
2. **reacții paralele concurente** (în care reactantul A reacționează cu reactantul B în prima reacție și formează produsul C, iar în a doua reacție reactantul A reacționează cu reactantul diferit D și formează produsul E:



Un exemplu de sistem de reacții paralele concurente este reacția de substituție a unor compuși anorganici la care participă simultan mai mulți substituenți (Bednar și Bednar, 1978).

3.2.1. Reacții paralele gemene de ordin 1

Considerăm un sistem format din două reacții paralele gemene de ordin 1, cu constantele de viteză k_1 și k_2 :



Vitezele celor două reacții se pot scrie sub următoarele forme:

$$v_1 = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_P}{dt} = k_1 \cdot C_A$$

$$v_2 = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_R}{dt} = k_2 \cdot C_A$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_P = concentrația produsului de reacție P ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_R = concentrația produsului de reacție R ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k_1 = constanta de viteză pentru prima reacție de ordinul unu (min^{-1})

k_2 = constanta de viteză pentru a doua reacție de ordinul unu (min^{-1})

Variația concentrației reactantului A în funcție de timp este cauzată de consumarea acestuia în ambele reacții și este descrisă de relația:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_A = (k_1 + k_2) \cdot C_A$$

Prin integrarea ecuației între limitele $t=0$, $C_A=C_{A0}$ și $t=t$, $C_A=C_A$, obținem:

$$\int_{C_A=C_{A0}}^{C_A=C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -(k_1 + k_2) \cdot \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\ln(C_A) \Big|_{C_{A0}}^{C_A} = -(k_1 + k_2) \cdot t \Big|_0^t$$

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-(k_1 + k_2) \cdot t}$$

● Inlocuim această formă a lui C_A în ecuația de viteză a primei reacții și obținem profilul de variație a produsului de reacție P în funcție de timp:

$$v_1 = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_P}{dt} = k_1 \cdot C_{A0} \cdot e^{-(k_1 + k_2) \cdot t}$$

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 \cdot C_{A0} \cdot e^{-(k_1 + k_2) \cdot t}$$

$$\int_{C_P=0}^{C_P=C_P} dC_P = k_1 \cdot C_{A0} \cdot \int_{t=0}^{t=t} e^{-(k_1 + k_2) \cdot t} \cdot dt$$

$$C_P \Big|_0^{C_P} = -\frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot C_{A0} \cdot e^{-(k_1 + k_2) \cdot t} \Big|_0^t$$

$$\int e^{f(x)} dx = \frac{1}{f'(x)} e^{f(x)}$$

$$C_P = -\frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot C_{A0} \cdot (e^{-(k_1+k_2)t} - 1)$$

$$C_P = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot C_{A0} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

• Procedând similar în cazul celei de-a doua reacții, obținem profilul de variație în timp a concentrației produsului de reacție R:

$$v_2 = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_R}{dt} = k_2 \cdot C_{A0} \cdot e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$C_R = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot C_{A0} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

În cazul reacțiilor paralele gemene se poate defini **coeficientul de selectivitate** al unei anumite reacții. Acest coeficient de selectivitate reprezintă **ponderea fiecărei reacții în cadrul sistemului de reacții paralele**. Cu alte cuvinte, coeficientul de selectivitate al unei reacții reprezintă ponderea în care reactantul A se consumă în raport cu o anumită reacție, față de consumul total.

Pentru sistemul considerat, **coeficienții de selectivitate** sunt:

$$S_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

$$S_2 = \frac{v_2}{v_1 + v_2} = \frac{k_2}{k_1 + k_2}$$

$$S_1 + S_2 = 1$$

Timpul de înjumătățire poate fi determinat din profilul de variație a concentrației reactantului A în funcție de timp:

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -(k_1 + k_2) \cdot t$$

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = (k_1 + k_2) \cdot t$$

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$$

$$C_A = \frac{1}{2} C_{A0}$$

$$t = t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{C_{A0}}{\frac{1}{2} C_A} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2} = \frac{0.693}{k_1 + k_2}$$

Timpul de înjumătățire este similar unei reacții ireversibile de ordinul 1 cu constanta de viteză $k_1 + k_2$

Dacă anulăm prima reacție $k_1 = 0$ se obține timpul de înjumătățire pentru reacția a doua:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_2}$$

Similar, dacă anulăm reacția a doua $k_2 = 0$ se obține timpul de înjumătățire pentru prima reacție:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1}$$

Modelarea matematică a reacțiilor paralele gemene de ordin 1 (prima reacție de ordin 1 și a doua reacție de ordin 1)

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “3.2 Reacții paralele”, în worksheetul roșu “1 paralele 1-1” se realizează modelarea matematică a reacțiilor paralele gemene de ordinul unu. În pozițiile C9 și C10 se introduc valorile constantelor de viteză k (min^{-1}) pentru reacțiile paralele iar în poziția C11 se introduce concentrația inițială a reactantului A (mol/L). Profilele de variație ale concentrațiilor reactantului A și ale concentrațiilor produșilor de reacție P și R sunt trasate în diagramele prezentate în zona coloanelor J-T.

În cazul reacțiilor paralele gemene de ordin 1 ($n_1=1$, $n_2=1$), profilele de variație ale concentrațiilor reactantului A și ale produșilor P și R în timp, depind de valoarea concentrației inițiale a reactantului A și de valorile constantelor de viteză:

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-(k_1+k_2) \cdot t}$$

$$C_P = \frac{k_1}{k_1+k_2} \cdot C_{A0} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2) \cdot t})$$

$$C_R = \frac{k_2}{k_1+k_2} \cdot C_{A0} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2) \cdot t})$$

În figura 3.2.1.1. se prezintă variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și ale produșilor P și R, pentru cazul particular în care $n_1=1$; $n_2=1$; $C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k_1=0.8 \text{ min}^{-1}$; $k_2=0.2 \text{ min}^{-1}$. În modelarea matematică am considerat variațiile simultane ale constantelor de viteză pe domeniile $k_1 \in [1.0-0.0 \text{ min}^{-1}]$ și $k_2 \in [0.0-1.0 \text{ min}^{-1}]$ (figura 3.2.1.2.). În figurile 3.2.1.3. - 3.2.1.5. se prezintă variațiile corespunzătoare ale concentrațiilor reactantului A și ale produșilor P și R în funcție de timp.

Figura nr. 3.2.1.1. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=1$; $n_2=1$.

($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k_1=0.8 \text{ min}^{-1}$; $k_2=0.2 \text{ min}^{-1}$)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrațiilor produșilor de reacție P și R.

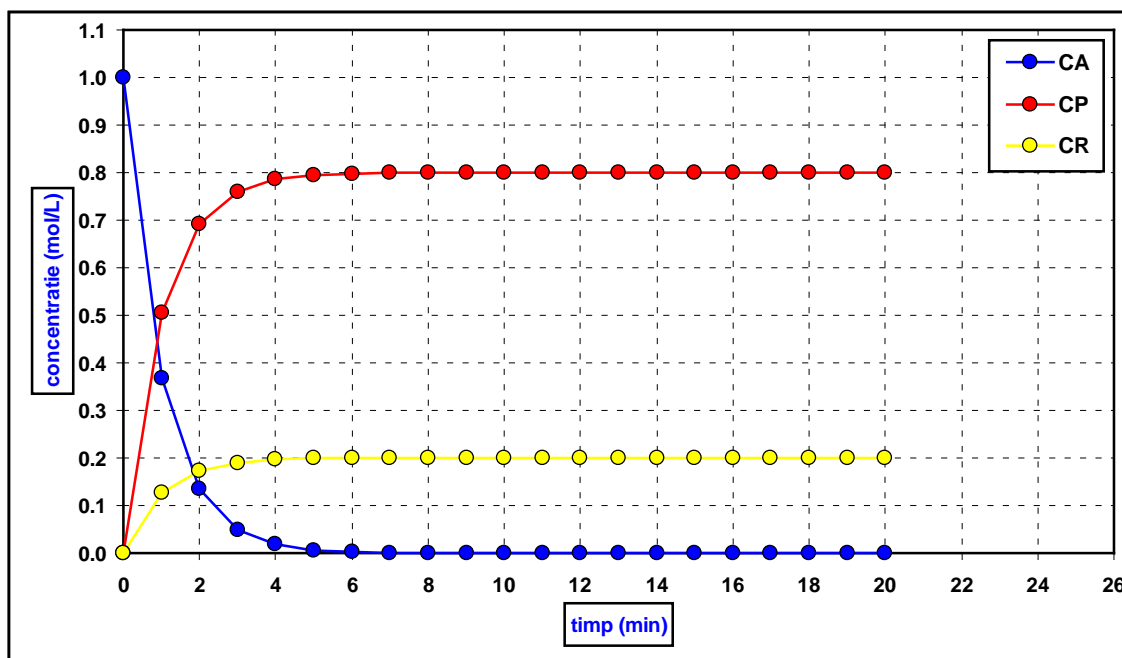


Figura nr. 3.2.1.2. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=1$; $n_2=1$ ($C_{A0}=1$ mol/L).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.

Variația constantelor de viteză pe domeniile $k_1 \in [1.0-0.0 \text{ min}^{-1}]$ și $k_2 \in [0.0-1.0 \text{ min}^{-1}]$.

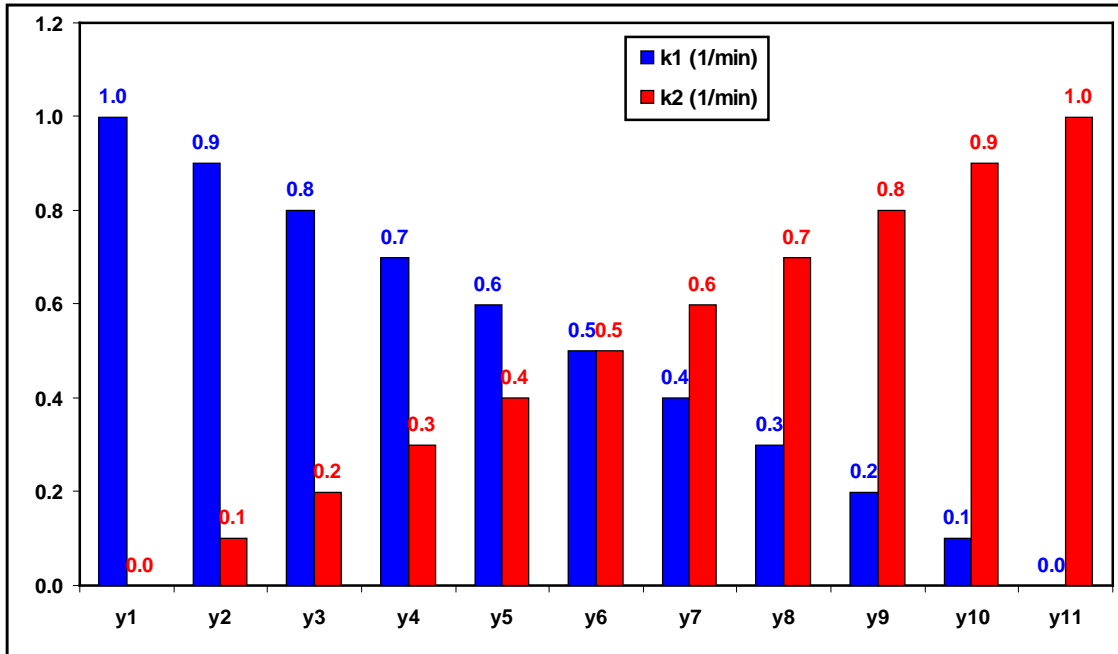


Figura nr. 3.2.1.3. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=1$; $n_2=1$ ($C_{A0}=1$ mol/L).

Variațiile concentrației reactantului A în timp,

în condițiile prezentate în figura 3.2.1.2.

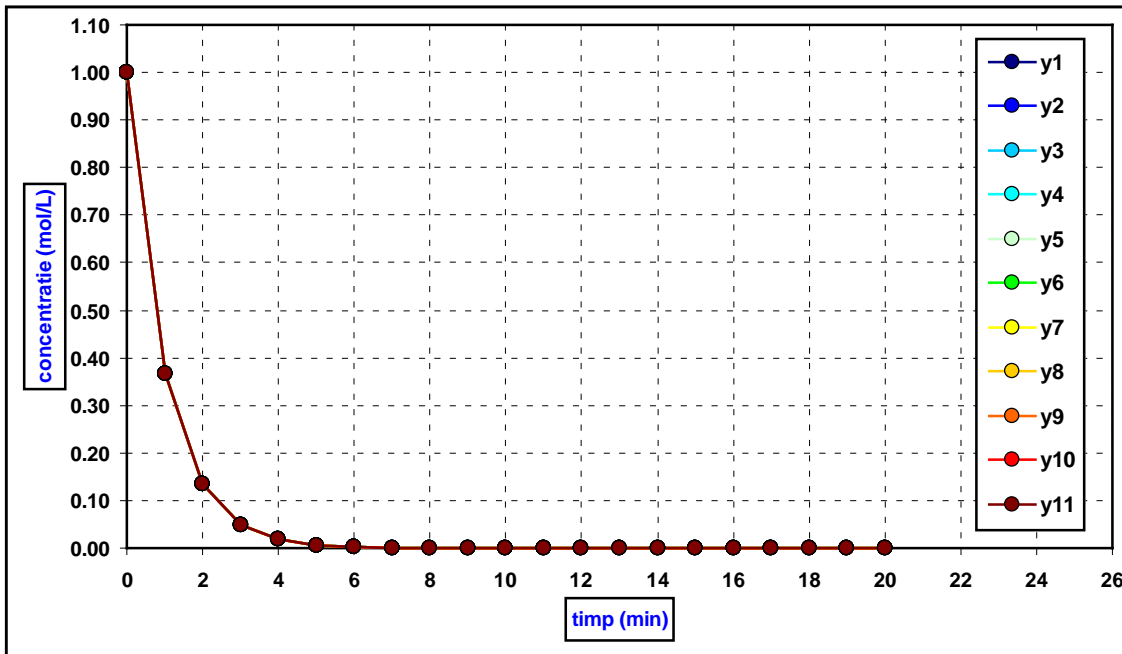


Figura nr. 3.2.1.4. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=1$; $n_2=1$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție P în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.2.1.2.

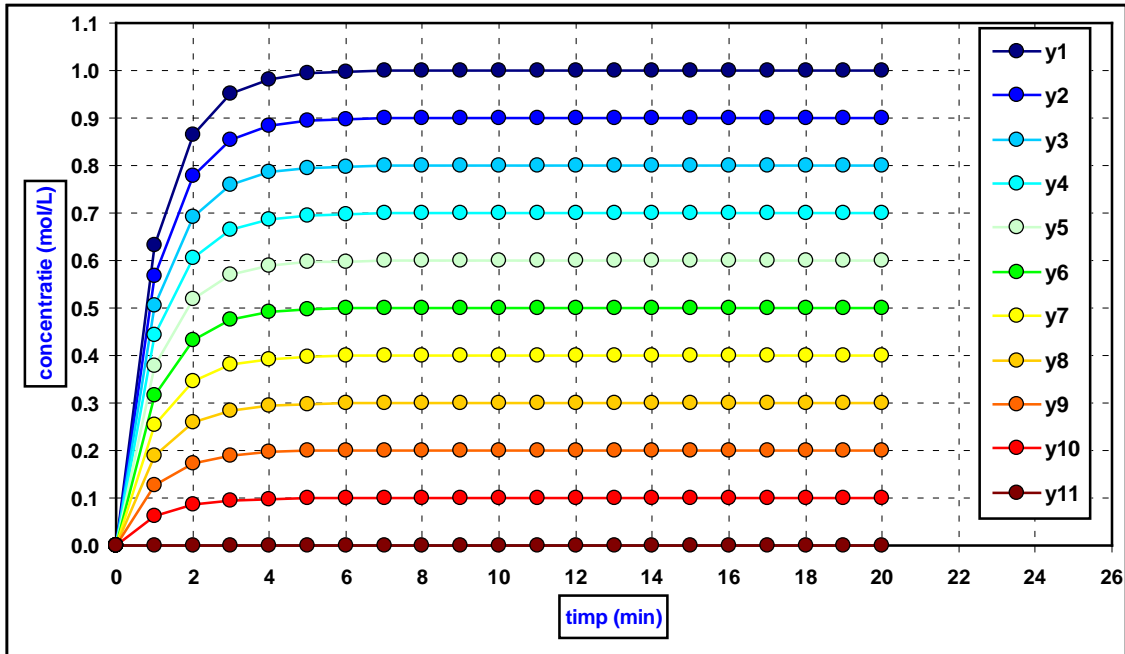
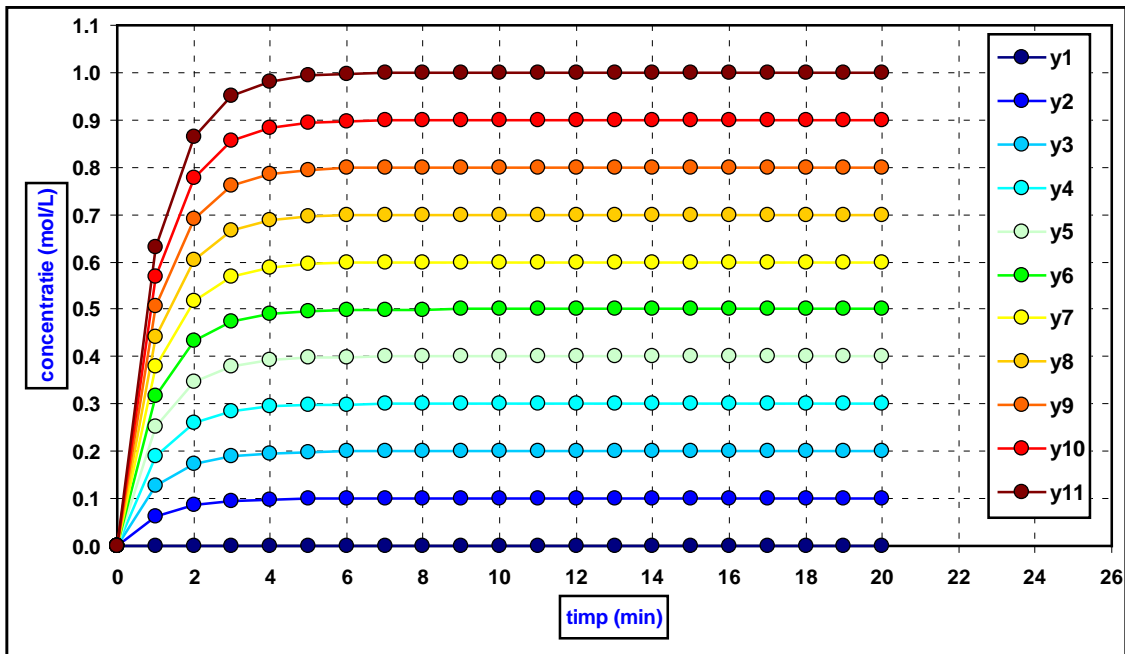
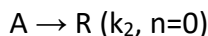
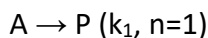


Figura nr. 3.2.1.5. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=1$; $n_2=1$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție R în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.2.1.2.



3.2.2. Reacții paralele gemene de ordin 1 și 0

Considerăm un sistem format din două reacții paralele gemene de ordin 1 și 0, cu constantele de viteză k_1 și k_2 :



Vitezele celor două reacții se pot scrie sub următoarele forme:

$$v_1 = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_P}{dt} = k_1 \cdot C_A$$

$$v_2 = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_R}{dt} = k_2$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_P = concentrația produsului de reacție P ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_R = concentrația produsului de reacție R ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k_1 = constanta de viteză pentru prima reacție de ordinul unu (min^{-1})

k_2 = constanta de viteză pentru a doua reacție de ordinul zero ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

Variația concentrației reactantului A în funcție de timp este cauzată de consumarea acestuia în ambele reacții și este descrisă de relația:

$$\boxed{-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A + k_2}$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot \left(C_A + \frac{k_2}{k_1}\right)$$

$$\frac{dC_A}{C_A + \frac{k_2}{k_1}} = -k_1 \cdot dt$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A + \frac{k_2}{k_1}} = -k_1 \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{C_A + \frac{k_2}{k_1}}{C_{A0} + \frac{k_2}{k_1}} = -k_1 \cdot t$$

$$\frac{C_A + \frac{k_2}{k_1}}{C_{A0} + \frac{k_2}{k_1}} = e^{-k_1 \cdot t}$$

$$C_A + \frac{k_2}{k_1} = (C_{A0} + \frac{k_2}{k_1}) \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

Profilul de variație a concentrației reactantului A în timp este:

$$C_A = (C_{A0} + \frac{k_2}{k_1}) \cdot e^{-k_1 \cdot t} - \frac{k_2}{k_1}$$

Profilul de variație a produsului de reacție R:

$$\frac{dC_R}{dt} = k_2$$

$$dC_R = k_2 \cdot dt$$

$$\int_0^{C_R} dC_R = k_2 \cdot \int_0^t dt$$

$$C_R = k_2 \cdot t$$

Profilul de variație a produsului de reacție P se poate determina din bilantul concentrațiilor:

$$C_{A0} = C_A + C_P + C_R$$

$$C_P = C_{A0} - C_A - C_R$$

Timpul de înjumătățire poate fi determinat din profilul de variație a concentrației reactantului A în timp:

$$C_A = \left(C_{A0} + \frac{k_2}{k_1}\right) \cdot e^{-k_1 \cdot t} - \frac{k_2}{k_1}$$

$$\frac{C_A + \frac{k_2}{k_1}}{C_{A0} + \frac{k_2}{k_1}} = e^{-k_1 \cdot t}$$

$$\frac{\frac{k_1 \cdot C_A + k_2}{k_1}}{\frac{k_1 \cdot C_{A0} + k_2}{k_1}} = e^{-k_1 \cdot t}$$

$$\frac{k_1 \cdot C_A + k_2}{k_1 \cdot C_{A0} + k_2} = e^{-k_1 \cdot t}$$

$$-k_1 \cdot t = \ln \frac{k_1 \cdot C_A + k_2}{k_1 \cdot C_{A0} + k_2}$$

$$t = -\frac{1}{k_1} \ln \frac{k_1 \cdot C_A + k_2}{k_1 \cdot C_{A0} + k_2}$$

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{k_1 \cdot C_{A0} + k_2}{k_1 \cdot C_A + k_2}$$

$$C_A = \frac{1}{2} C_{A0}$$

$$t = t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{k_1 \cdot C_{A0} + k_2}{\frac{k_1 \cdot C_{A0}}{2} + k_2}$$

Se observă faptul că dacă $k_2 = 0$ se obține timpul de înjumătățire a reacției ireversibile de ordinul 1:

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{k_1 \cdot C_{A0} + k_2}{\frac{k_1 \cdot C_{A0}}{2} + k_2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{\frac{k_1 \cdot C_{A0}}{2}} = \frac{1}{k_1} \ln 2 = \frac{0.693}{k_1}$$

Dacă $k_1 = 0$ se obține un caz de nedeterminare de tipul 0/0. În acest caz nedeterminarea se poate rezolva considerând regula lui L' Hopital:

Aplicăm relația lui L' Hopital, considerând următoarele relații de derivare:

$$(a)' = 0$$

$$(aX)' = a$$

$$(\ln[f(x)])' = \frac{1}{f(x)} \cdot (f(x))'$$

$$t_{1/2} = \lim_{k_1 \rightarrow 0} \left[\frac{1}{k_1} \ln \frac{k_1 \cdot C_{A0} + k_2}{\frac{k_1 \cdot C_{A0}}{2} + k_2} \right] = \lim_{k_1 \rightarrow 0} \left[\frac{1}{k_1} \ln(k_1 \cdot C_{A0} + k_2) \right] - \lim_{k_1 \rightarrow 0} \left[\frac{1}{k_1} \ln\left(\frac{k_1 \cdot C_{A0}}{2} + k_2\right) \right]$$

$$t_{1/2} = \frac{\frac{d[\ln(k_1 \cdot C_{A0} + k_2)]}{d[k_1]}}{\frac{d[k_1]}{d[k_1]}} - \frac{\frac{d\left[\ln\left(\frac{k_1 \cdot C_{A0}}{2} + k_2\right)\right]}{d[k_1]}}{\frac{d[k_1]}{d[k_1]}} = \frac{1}{k_1 \cdot C_{A0} + k_2} \cdot C_{A0} - \frac{1}{\frac{k_1 \cdot C_{A0}}{2} + k_2} \cdot \frac{C_{A0}}{2} = \frac{C_{A0}}{k_2} - \frac{C_{A0}}{2k_2} = \frac{C_{A0}}{2k_2}$$

Se observă faptul că la anularea primei reacții se obține timpul de înjumătățire pentru cea de-a doua reacție de ordinul 0:

$$t_{1/2} = \frac{C_{A0}}{2k_2}$$

Modelarea matematică a reacțiilor paralele gemene (prima reacție de ordin 1 și a doua reacție de ordin 0)

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea "3.2 Reacții paralele", în worksheetul galben "2 paralele 1-0" se realizează modelarea matematică a reacțiilor paralele gemene de ordinul unu și zero. În pozițiile C9 și C10 se introduc valorile constantelor de viteză k iar în poziția C11 se introduce concentrația inițială a reactantului A (mol/L). Profilele de variație ale concentrațiilor reactantului A și ale concentrațiilor produsilor de reacție P și R sunt trasate în diagramele prezentate în zona coloanelor J-T.

În cazul reacțiilor paralele gemene de ordin $n_1=1$, $n_2=0$, profilele de variație ale concentrațiilor reactantului A și ale produsilor P și R în timp, depind de valoarea concentrației inițiale a reactantului A și de valorile constantelor de viteză:

$$C_A = \left(C_{A0} + \frac{k_2}{k_1} \right) \cdot e^{-k_1 \cdot t} - \frac{k_2}{k_1}$$

$$C_P = C_{A0} - C_A - C_R$$

$$C_R = k_2 \cdot t$$

În figura 3.2.2.1. se prezintă variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și produsilor P și R, pentru cazul particular în care $n_1=1$; $n_2=0$; $C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k_1=0.11 \text{ min}^{-1}$; $k_2=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. În modelarea matematică am considerat variațiile simultane ale constantelor de viteză $k_1 \in [0.01-0.11 \text{ min}^{-1}]$ și $k_2=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ (figura 3.2.2.2.). În figurile 3.2.2.3. - 3.2.2.5. se prezintă variațiile corespunzătoare ale concentrațiilor reactantului A și produsilor P și R în funcție de timp.

Figura nr. 3.2.2.1. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=1$; $n_2=0$.

($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k_1=0.11 \text{ min}^{-1}$; $k_2=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrațiilor produsilor de reacție P și R.

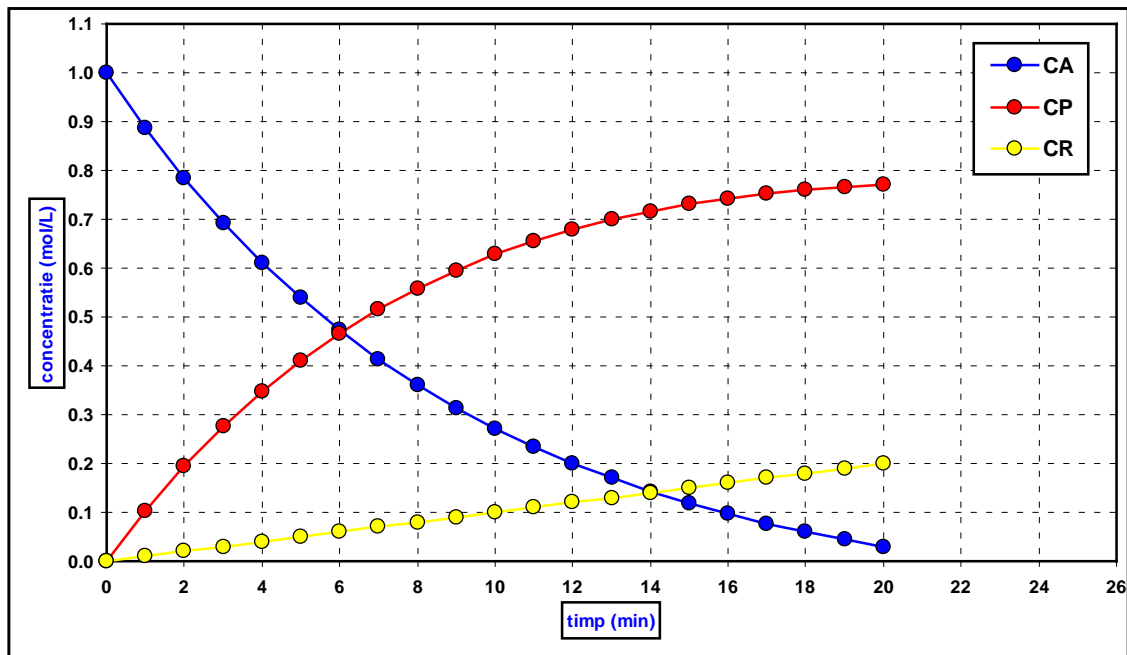


Figura nr. 3.2.2.2. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=1$; $n_2=0$ ($C_{A0}=1$ mol/L).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.

Variația constantelor de viteză $k_1 \in [0.01-0.11 \text{ min}^{-1}]$ și $k_2=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

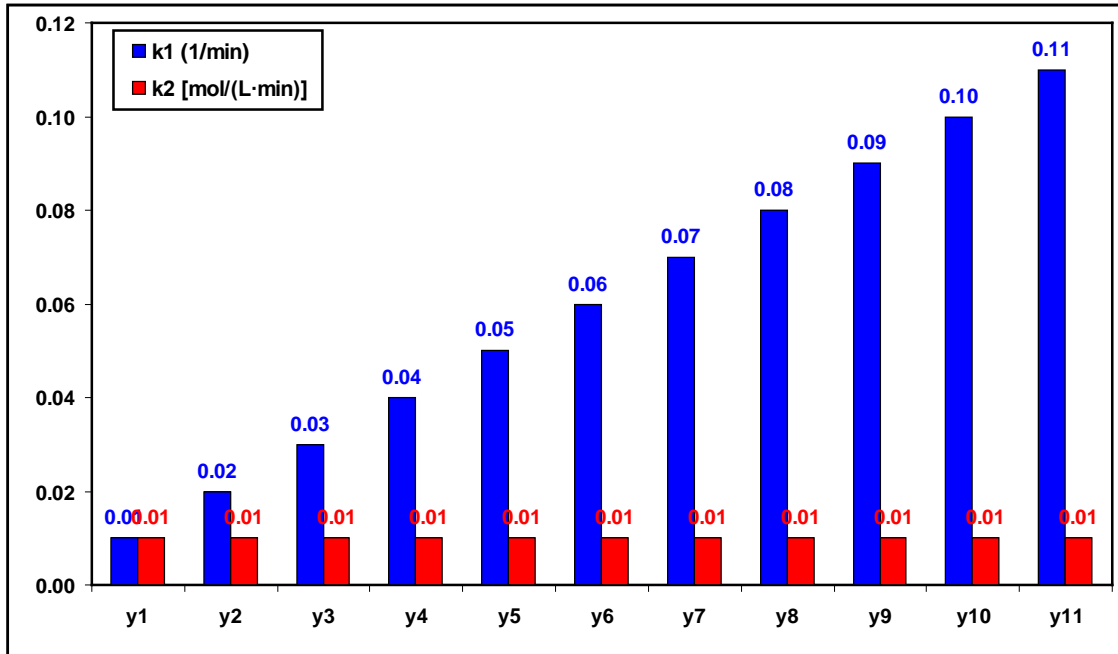


Figura nr. 3.2.2.3. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=1$; $n_2=0$ ($C_{A0}=1$ mol/L).

Variațiile concentrației reactantului A în timp,

în condițiile prezentate în figura 3.2.2.2.

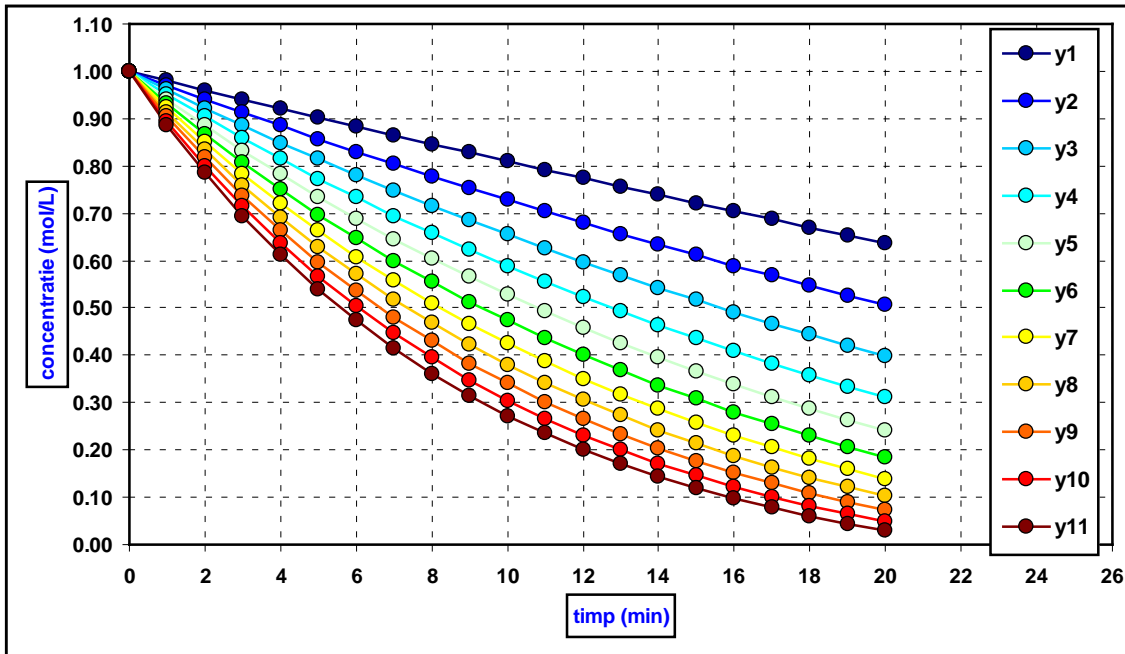


Figura nr. 3.2.2.4. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=1$; $n_2=0$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție P în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.2.2.2.

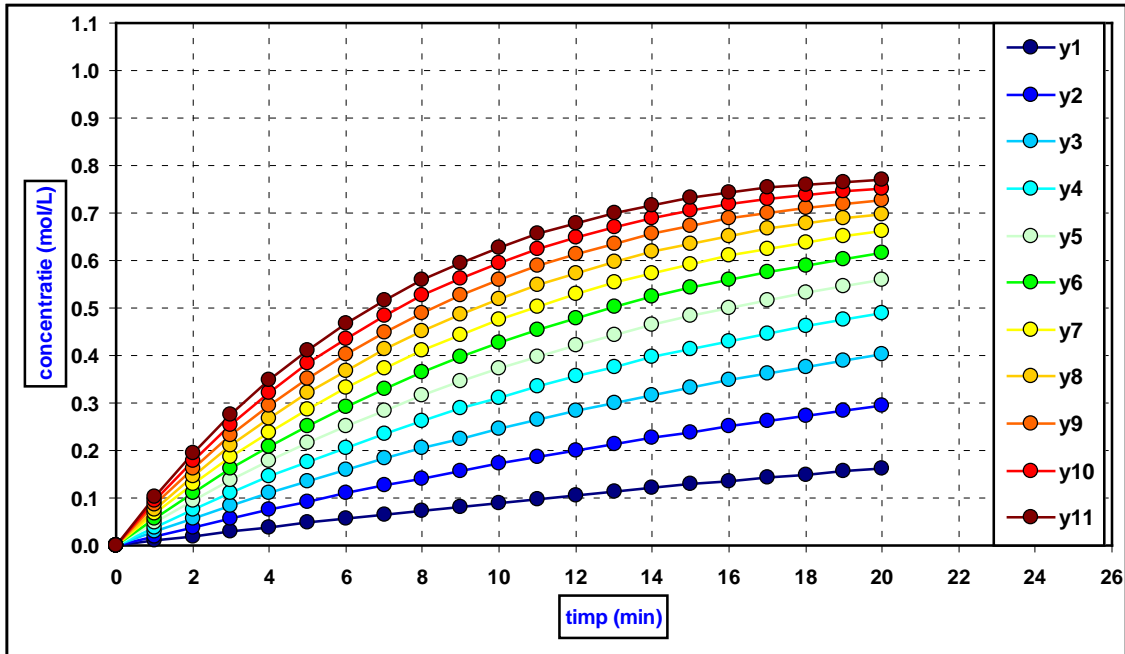
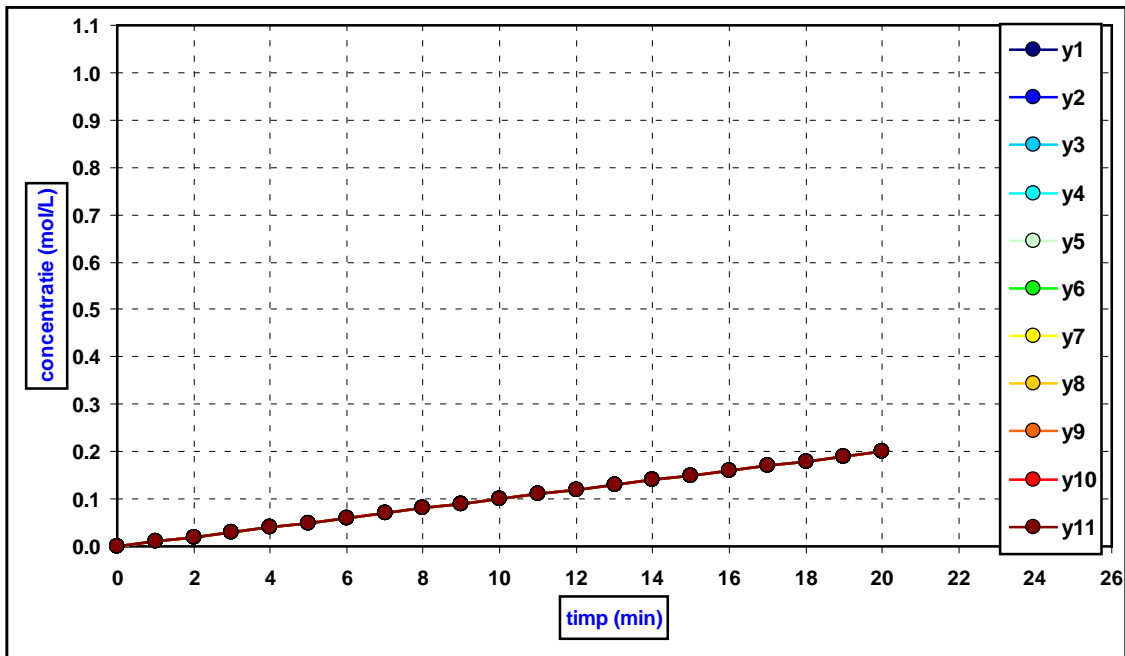
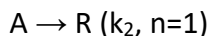
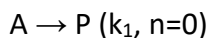


Figura nr. 3.2.2.5. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=1$; $n_2=0$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție R în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.2.2.2.



3.2.3. Reacții paralele gemene de ordin 0 și 1

Considerăm un sistem format din două reacții paralele gemene de ordin 0 și 1, cu constantele de viteză k_1 și k_2 :



Vitezele celor două reacții se pot scrie sub următoarele forme:

$$v_1 = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_P}{dt} = k_1$$

$$v_2 = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_R}{dt} = k_2 \cdot C_A$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_P = concentrația produsului de reacție P ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_R = concentrația produsului de reacție R ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k_1 = constanta de viteză pentru prima reacție de ordinul zero ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

k_2 = constanta de viteză pentru a doua reacție de ordinul unu (min^{-1})

Variația concentrației reactantului A în funcție de timp este cauzată de consumarea acestuia în ambele reacții și este descrisă de relația:

$$\boxed{-\frac{dC_A}{dt} = k_1 + k_2 \cdot C_A}$$

Prin integrarea ecuației între limitele $t=0$ $C_A=C_{A0}$ și $t=t$ $C_A=C_A$, obținem:

$$\int_{C_A=C_{A0}}^{C_A=C_A} \frac{dC_A}{k_1 + k_2 \cdot C_A} = -\int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\frac{1}{k_2} \ln(k_1 + k_2 \cdot C_A) \Big|_{C_{A0}}^{C_A} = -t \Big|_0^t$$

$$\ln \frac{k_1 + k_2 C_A}{k_1 + k_2 C_{A0}} = -k_2 \cdot t$$

$$\frac{k_1 + k_2 C_A}{k_1 + k_2 C_{A0}} = e^{-k_2 \cdot t}$$

$$k_1 + k_2 C_A = (k_1 + k_2 C_{A0}) \cdot e^{-k_2 \cdot t}$$

$$k_2 C_A = (k_1 + k_2 C_{A0}) \cdot e^{-k_2 \cdot t} - k_1$$

$$C_A = \frac{k_1 + k_2 C_{A0}}{k_2} \cdot e^{-k_2 \cdot t} - \frac{k_1}{k_2}$$

Profilul de variație a reactantului A este:

$$C_A = \left(\frac{k_1}{k_2} + C_{A0} \right) \cdot e^{-k_2 \cdot t} - \frac{k_1}{k_2}$$

Determinarea profilului de variație a concentrației produsului de reacție P:

$$v_1 = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_P}{dt} = k_1$$

$$C_P = k_1 \cdot t$$

Determinarea profilului de variație a concentrației produsului de reacție R se obține din bilantul concentrațiilor:

$$C_{A0} = C_A + C_P + C_R$$

$$C_R = C_{A0} - C_A - C_P$$

Timpu de înjumătățire poate fi determinat din profilul de variație a concentrației reactantului A în timp:

$$C_A = \left(\frac{k_1}{k_2} + C_{A0} \right) \cdot e^{-k_2 \cdot t} - \frac{k_1}{k_2}$$

$$\ln \frac{k_1 + k_2 C_A}{k_1 + k_2 C_{A0}} = -k_2 \cdot t$$

$$t = -\frac{1}{k_2} \ln \frac{k_2 \cdot C_A + k_1}{k_2 \cdot C_{A0} + k_1}$$

$$t = \frac{1}{k_2} \ln \frac{k_2 \cdot C_{A0} + k_1}{k_2 \cdot C_A + k_1}$$

$$C_A = \frac{1}{2} C_{A0}$$

$$t = t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2} \ln \frac{k_2 \cdot C_{A0} + k_1}{\frac{k_2 \cdot C_{A0}}{2} + k_1}$$

Se observă faptul că dacă $k_1 = 0$ se obține timpul de înjumătățire a reacției ireversibile de ordinul 1:

$$t = \frac{1}{k_2} \ln \frac{k_2 \cdot C_{A0} + k_1}{\frac{k_2 \cdot C_{A0}}{2} + k_1} = \frac{1}{k_2} \ln \frac{k_2 \cdot C_{A0}}{\frac{k_2 \cdot C_{A0}}{2}} = \frac{1}{k_2} \ln 2 = \frac{0.693}{k_2}$$

Dacă $k_2 = 0$ se obține un caz de nedeterminare de tipul 0/0. În acest caz nedeterminarea se poate elimina considerând regula lui L' Hopital:

Aplicăm relația lui L' Hopital, considerând următoarele relații de derivare:

$$(a)' = 0$$

$$(aX)' = a$$

$$(\ln[f(x)])' = \frac{1}{f(x)} \cdot (f(x))'$$

$$t_{1/2} = \lim_{k_2 \rightarrow 0} \left[\frac{1}{k_2} \ln \frac{k_2 \cdot C_{A0} + k_1}{\frac{k_2 \cdot C_{A0}}{2} + k_1} \right] = \lim_{k_2 \rightarrow 0} \left[\frac{1}{k_1} \ln(k_2 \cdot C_{A0} + k_1) \right] - \lim_{k_2 \rightarrow 0} \left[\frac{1}{k_1} \ln\left(\frac{k_2 \cdot C_{A0}}{2} + k_1\right) \right]$$

$$t_{1/2} = \frac{\frac{d[\ln(k_2 \cdot C_{A0} + k_1)]}{d[k_2]}}{\frac{d[k_2]}{d[k_2]}} - \frac{\frac{d\left[\ln\left(\frac{k_2 \cdot C_{A0}}{2} + k_1\right)\right]}{d[k_2]}}{\frac{d[k_2]}{d[k_2]}} = \frac{1}{k_2 \cdot C_{A0} + k_1} \cdot C_{A0} - \frac{1}{\frac{k_2 \cdot C_{A0}}{2} + k_1} \cdot \frac{C_{A0}}{2} = \frac{C_{A0}}{k_1} - \frac{C_{A0}}{2k_1} = \frac{C_{A0}}{2k_1}$$

Se observă faptul că la anularea celei de-a doua reacții se obține timpul de înjumătățire pentru prima reacție de ordinul 0:

$$t_{1/2} = \frac{C_{A0}}{2k_1}$$

Modelarea matematică a reacțiilor paralele gemene (prima reacție de ordin 0 și a doua reacție de ordin 1)

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “3.2 Reacții paralele”, în worksheetul **albastru** “3 paralele 0-1” se realizează modelarea matematică a reacțiilor paralele gemene de ordinul zero și unu. În pozițiile **C9** și **C10** se introduc valorile constantelor de viteză k iar în poziția **C11** se introduce concentrația inițială a reactantului A (mol/L). Profilele de variație ale concentrațiilor reactantului A și ale concentrațiilor produsilor de reacție P și R sunt trasate în diagramele prezentate în zona coloanelor **F-O**.

În cazul reacțiilor paralele gemene de ordin $n_1=0$, $n_2=1$, profilele de variație ale concentrațiilor reactantului A și ale produsilor P și R în timp, depind de valoarea concentrației inițiale a reactantului A și de valorile constantelor de viteză:

$$C_A = \left(\frac{k_1}{k_2} + C_{A0}\right) \cdot e^{-k_2 \cdot t} - \frac{k_1}{k_2}$$

$$C_P = k_1 \cdot t$$

$$C_R = C_{A0} - C_A - C_P$$

În figura 3.2.3.1. se prezintă variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și produsilor P și R, pentru cazul particular în care $n_1=0$; $n_2=1$; $C_{A0}=2$ mol/L; $k_1=0.08$ mol·L⁻¹·min⁻¹; $k_2=0.02$ min⁻¹. În modelarea matematică am considerat variațiile simultane ale constantelor de viteză pe domeniile $k_1 \in [0.00-0.09$ mol·L⁻¹·min⁻¹] și $k_2 \in [0.10-0.01$ min⁻¹] (figura 3.2.3.2.). În figurile 3.2.3.3. - 3.2.3.5. se prezintă variațiile corespunzătoare ale concentrațiilor reactantului A și produsilor P și R în funcție de timp.

Figura nr. 3.2.3.1. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=0$; $n_2=1$.
 ($C_{A0}=2 \text{ mol/L}$; $k_1=0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_2=0.02 \text{ min}^{-1}$)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrațiilor produșilor de reacție P și R.

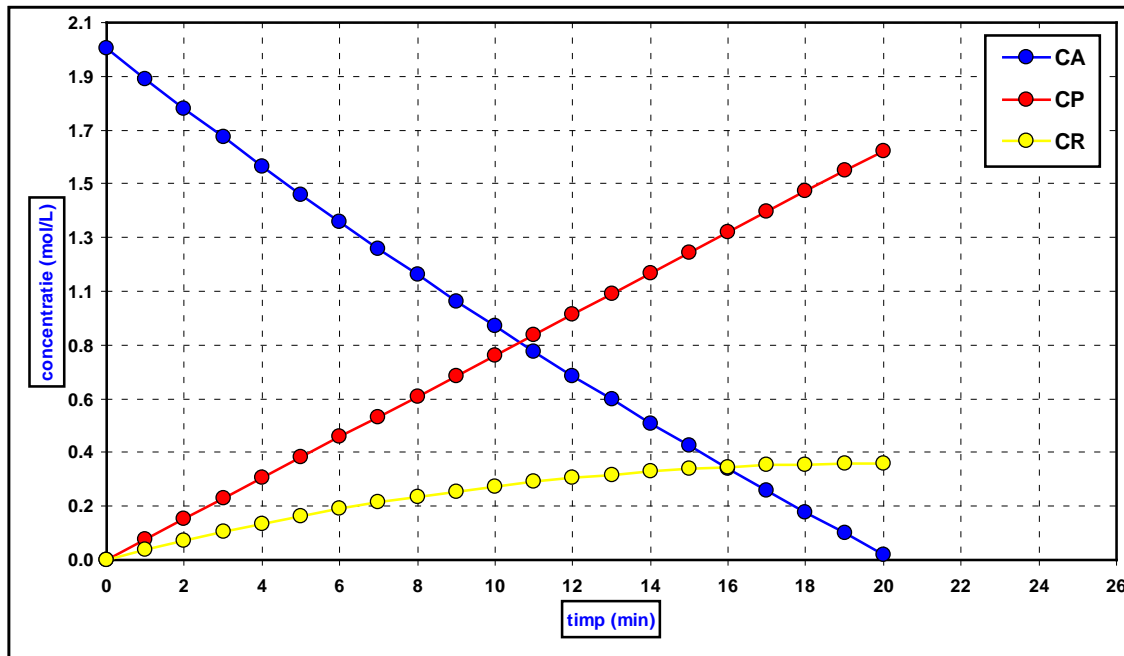


Figura nr. 3.2.3.2. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=0$; $n_2=1$ ($C_{A0}=2 \text{ mol/L}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.

Variația constantelor de viteză pe domeniile $k_1 \in [0.00-0.09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$ și $k_2 \in [0.10-0.01 \text{ min}^{-1}]$.

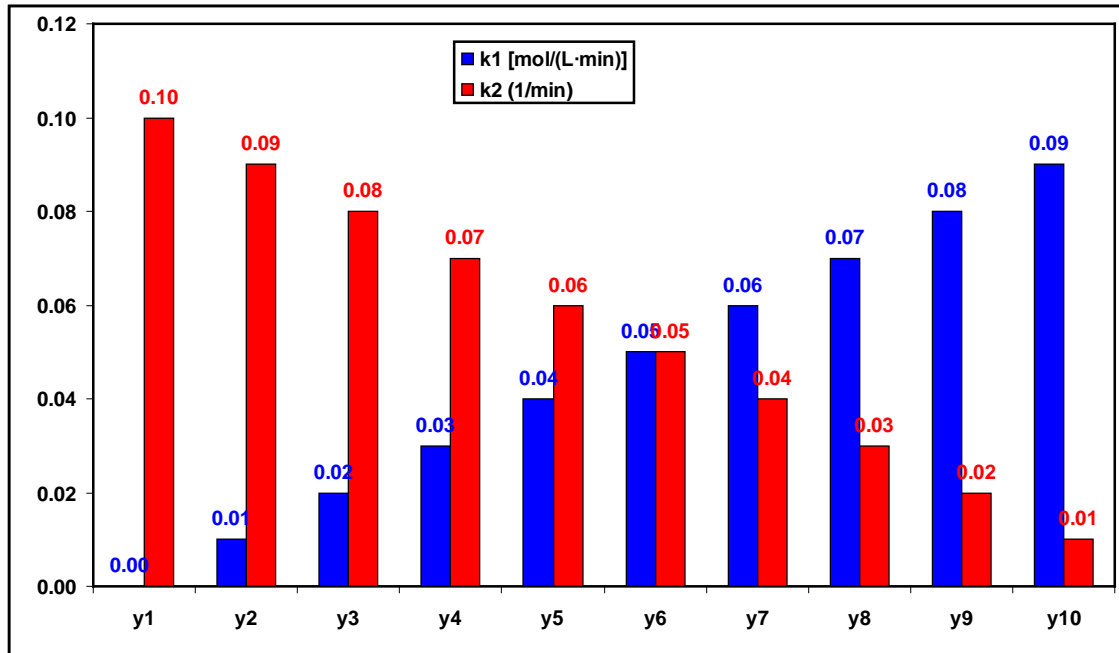


Figura nr. 3.2.3.3. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=0$; $n_2=1$ ($C_{A0}=2$ mol/L).
 Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.2.3.2.

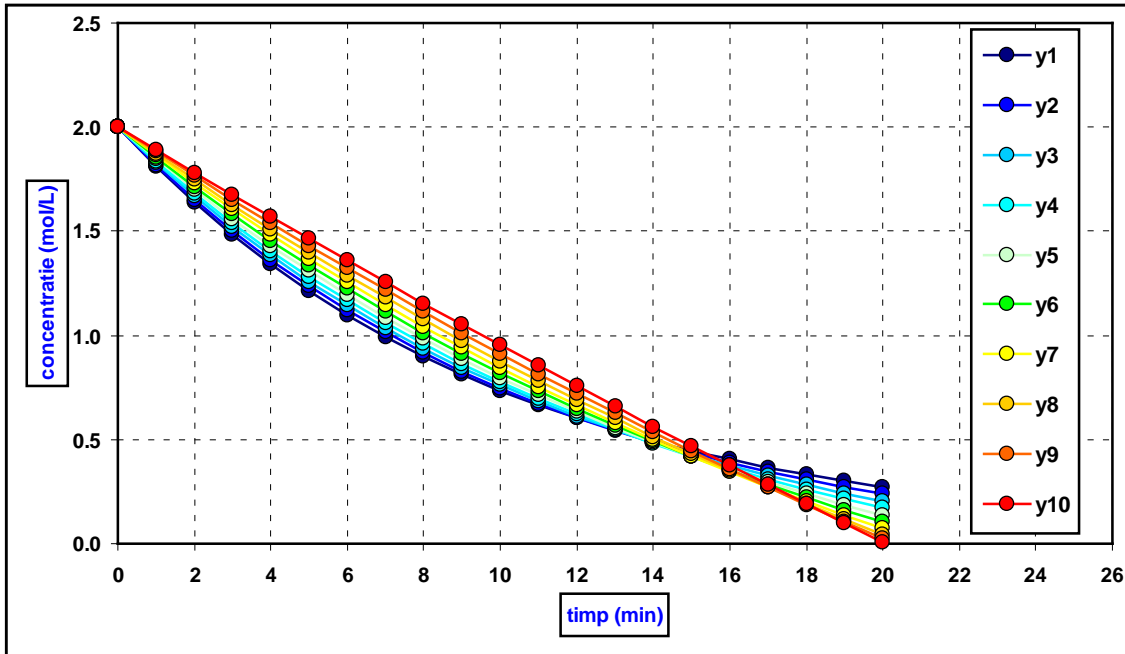


Figura nr. 3.2.3.4. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=0$; $n_2=1$ ($C_{A0}=2$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție P în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.2.3.2.

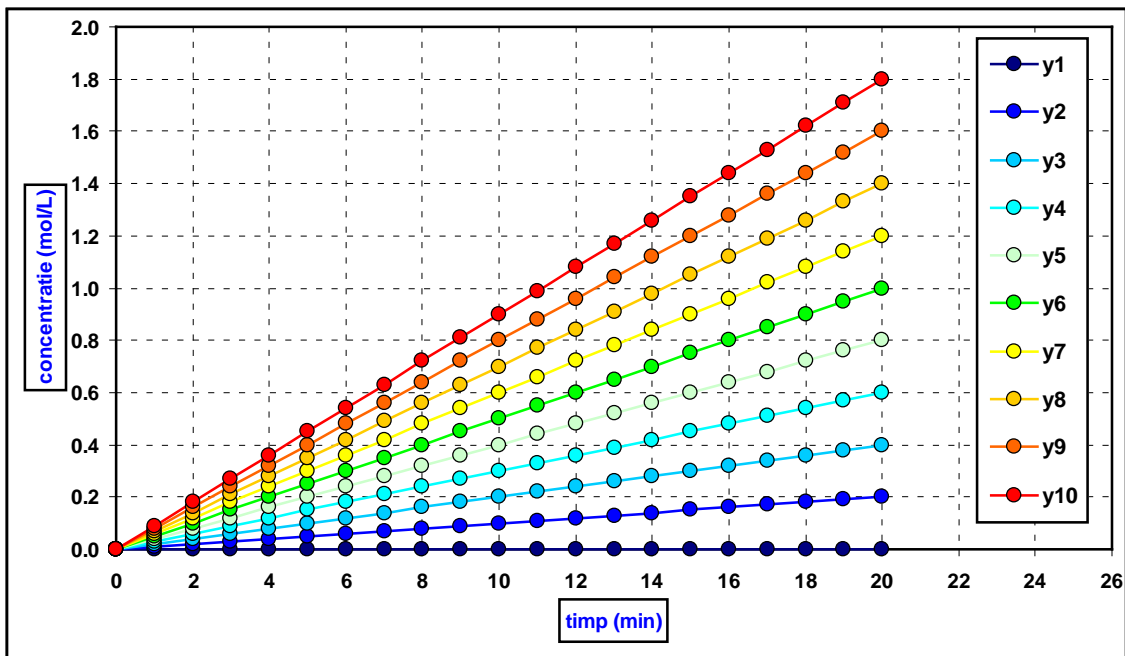
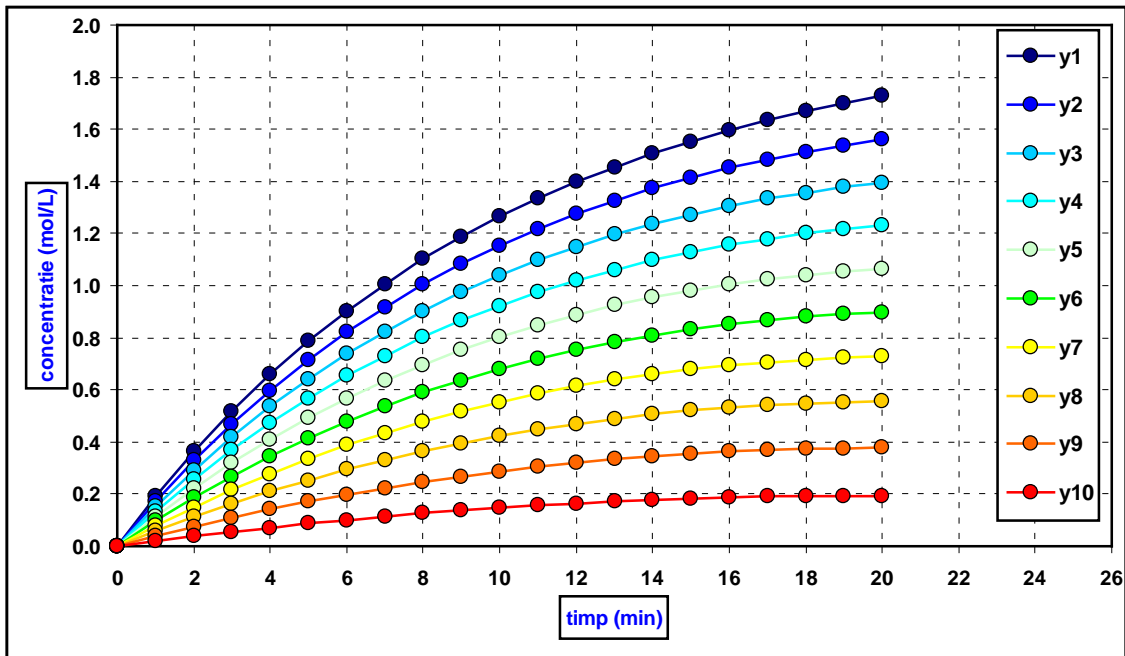
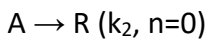
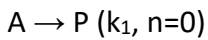


Figura nr. 3.2.3.5. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=0$; $n_2=1$ ($C_{A0}=2$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție R în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.2.3.2.



3.2.4. Reacții paralele gemene de ordin 0 și 0

Considerăm un sistem format din două reacții paralele gemene de ordin 0, cu constantele de viteză k_1 și k_2 :



Vitezele celor două reacții se pot scrie sub următoarele forme:

$$v_1 = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_P}{dt} = k_1$$

$$v_2 = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_R}{dt} = k_2$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_P = concentrația produsului de reacție P ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_R = concentrația produsului de reacție R ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k_1 = constanta de viteză pentru prima reacție de ordinul zero ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

k_2 = constanta de viteză pentru a doua reacție de ordinul zero ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

Variația concentrației reactantului A în funcție de timp este cauzată de consumarea acestuia în ambele reacții și este descrisă de relația:

$$\boxed{-\frac{dC_A}{dt} = k_1 + k_2}$$

Prin integrarea ecuației între limitele $t=0$ $C_A=C_{A0}$ și $t=t$ $C_A=C_A$, obținem:

$$\int_{C_A=C_{A0}}^{C_A=C_A} dC_A = -(k_1 + k_2) \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\frac{1}{k_2} \ln(k_1 + k_2 \cdot C_A) \Big|_{C_{A0}}^{C_A} = -t \Big|_0^t$$

$$C_A - C_{A0} = -(k_1 + k_2) \cdot t$$

Profilul de variație a reactantului A este dat de relația:

$$\boxed{C_A = C_{A0} - (k_1 + k_2) \cdot t}$$

Profilul de variație a produsului de reacție P:

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1$$

$$\int_0^{C_P} dC_P = k_1 \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\boxed{C_P = k_1 \cdot t}$$

Similar se obține profilul de variație a produsului de reacție R:

$$\boxed{C_R = k_2 \cdot t}$$

Determinarea timpului de înjumătățire:

$$C_A = \frac{1}{2} C_{A0}$$

$$t = t_{1/2}$$

$$\frac{1}{2} C_{A0} = C_{A0} - (k_1 + k_2) \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{C_{A0}}{2(k_1 + k_2)}$$

Modelarea matematică a reacțiilor paralele gemene (prima reacție de ordin 0 și a doua reacție de ordin 0)

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “3.2 Reacții paralele”, în worksheetul verde “4 paralele 0-0” se realizează modelarea matematică a reacțiilor paralele gemene de ordinul zero. În pozițiile C9 și C10 se introduc valorile constantelor de viteză k iar în poziția C11 se introduce concentrația inițială a reactantului A (mol/L). Profilele de variație ale concentrațiilor reactantului A și ale concentrațiilor produșilor de reacție P și R sunt trasate în diagramele prezentate în zona coloanelor F-O.

În cazul reacțiilor paralele gemene de ordin $n_1=0$, $n_2=0$, profilele de variație ale concentrațiilor reactantului A și ale produșilor P și R în timp, depind de valoarea concentrației inițiale a reactantului A și de valorile constantelor de viteză:

$$C_A = C_{A0} - (k_1 + k_2) \cdot t$$

$$C_P = k_1 \cdot t$$

$$C_R = k_2 \cdot t$$

În figura 3.2.4.1. se prezintă variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și produșilor P și R pentru cazul particular în care $n_1=0$; $n_2=0$; $C_{A0}=1$ mol/L; $k_1=0.02$ mol·L⁻¹·min⁻¹; $k_2=0.03$ mol·L⁻¹·min⁻¹. În modelarea matematică am considerat variațiile simultane ale constantelor de viteză pe domeniile $k_1 \in [0.0-0.2$ mol·L⁻¹·min⁻¹] și $k_2 \in [0.05-0.03$ mol·L⁻¹·min⁻¹] (figura 3.2.4.2.). În figurile 3.2.4.3. - 3.2.4.5. se prezintă variațiile corespunzătoare ale concentrațiilor reactantului A și produșilor P și R în funcție de timp.

Figura nr. 3.2.4.1. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=0$; $n_2=0$.
 ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k_1=0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_2=0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrațiilor produșilor de reacție P și R.

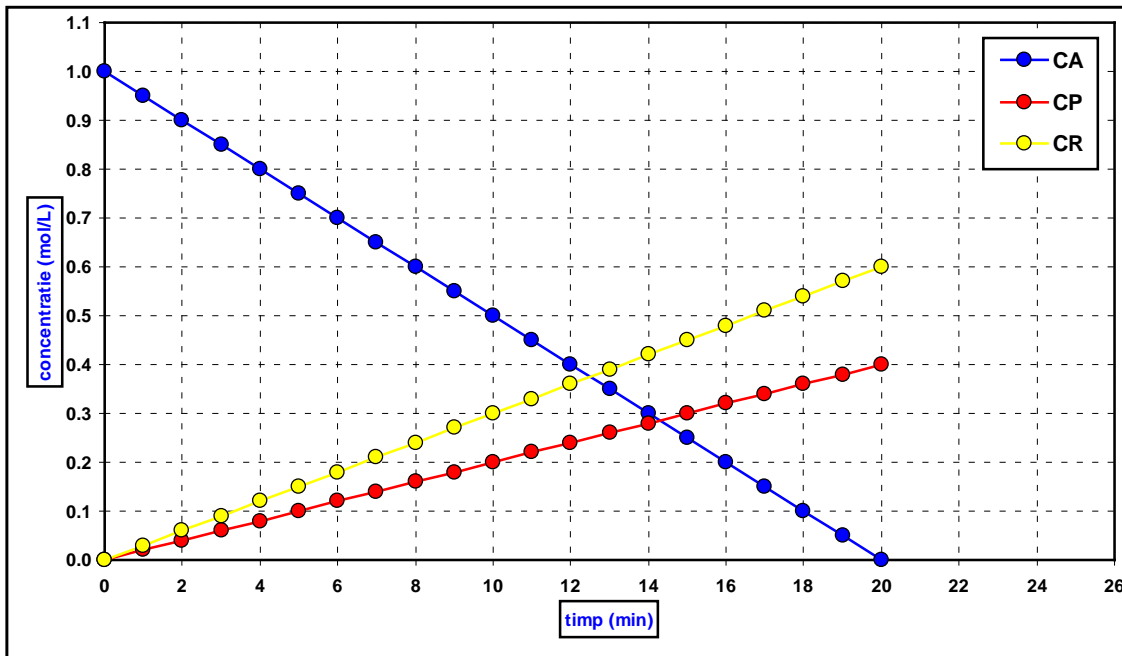


Figura nr. 3.2.4.2. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=0$; $n_2=0$ ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.

Variația constantelor de viteză pe domeniile

$k_1 \in [0.0-0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$ și $k_2 \in [0.05-0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$.

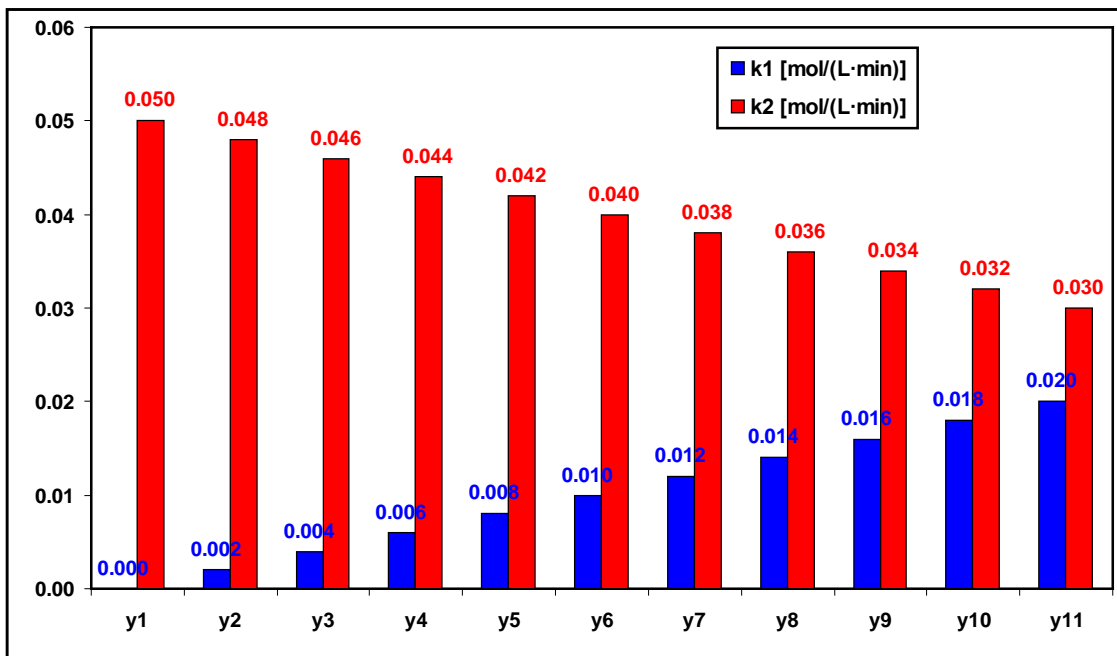


Figura nr. 3.2.4.3. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=0$; $n_2=0$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.2.4.2.

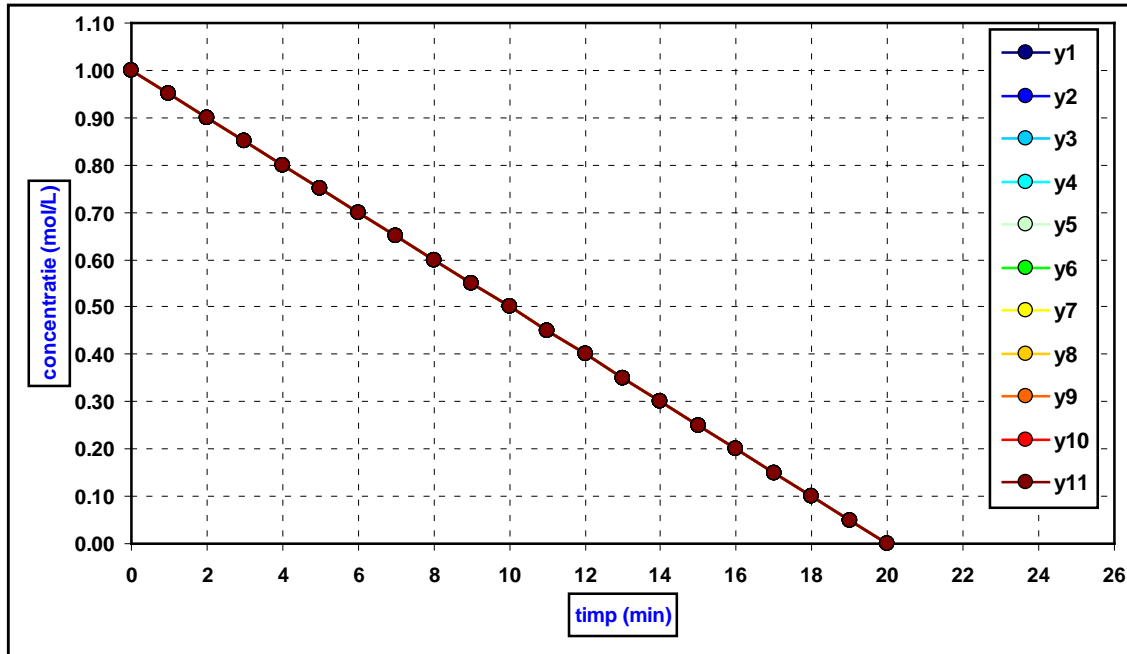


Figura nr. 3.2.4.4. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=0$; $n_2=0$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție P în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.2.4.2.

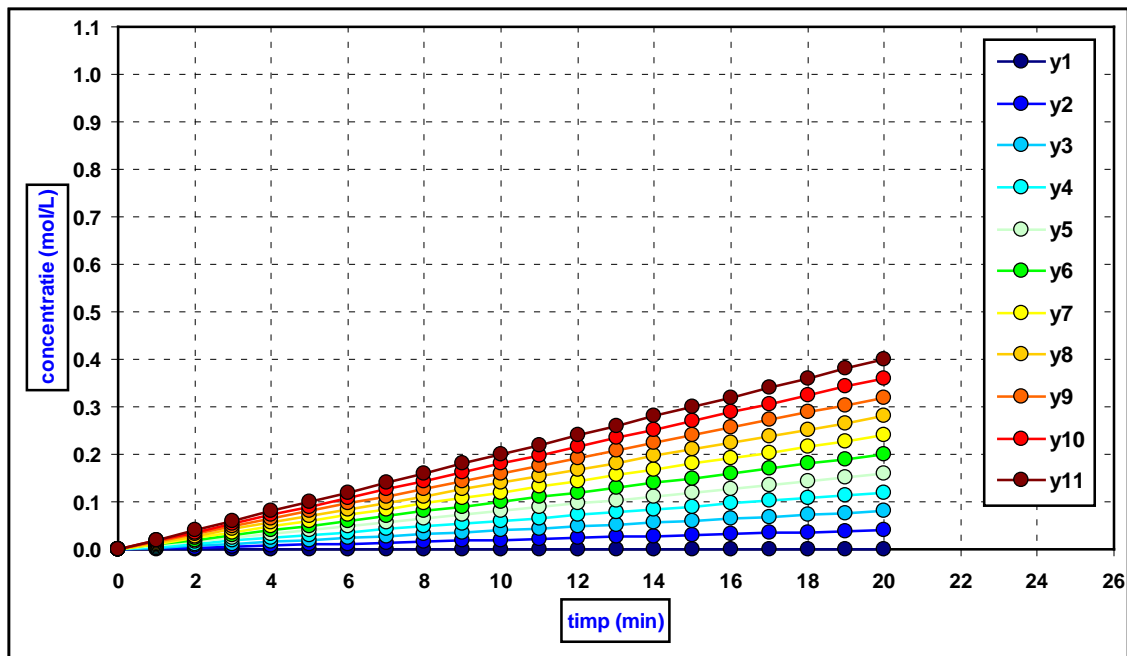
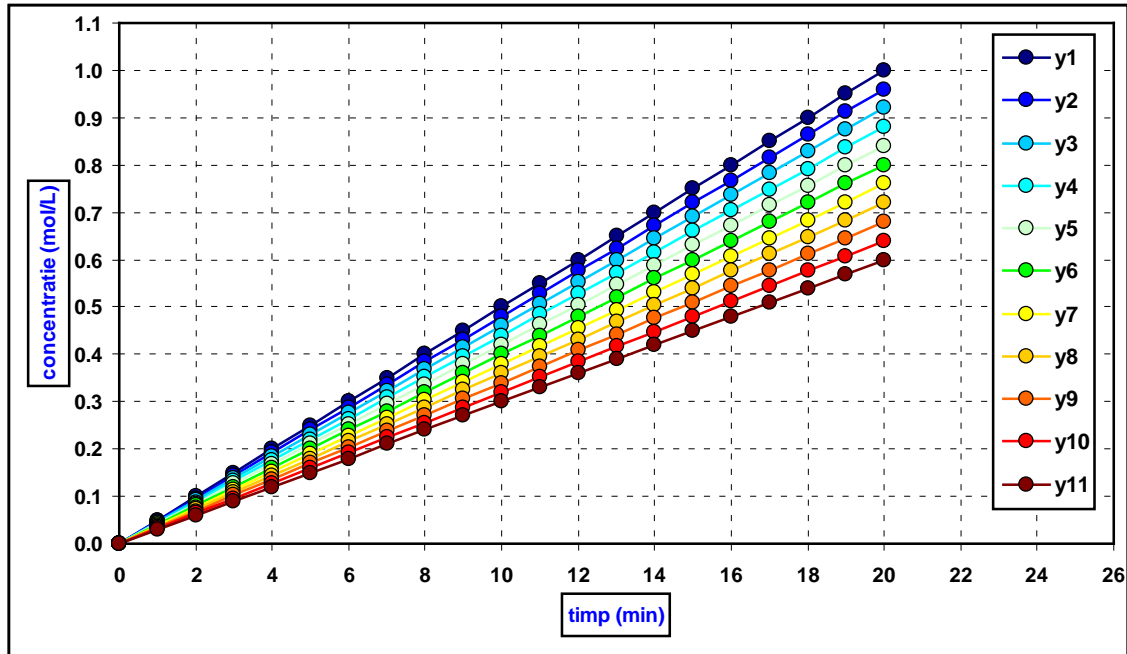
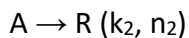
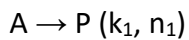


Figura nr. 3.2.4.5. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=0$; $n_2=0$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție R în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.2.4.2.



3.2.5. Cazul general: reacții paralele gemene de ordin n_1 și n_2

Considerăm un sistem format din două reacții paralele gemene de ordin n_1 și n_2 cu constantele de viteză k_1 și k_2 :



Vitezele celor două reacții se pot scrie sub următoarele forme:

$$v_1 = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_P}{dt} = k_1 \cdot C_A^{n_1}$$

$$v_2 = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_R}{dt} = k_2 \cdot C_A^{n_2}$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_P = concentrația produsului de reacție P ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_R = concentrația produsului de reacție R ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k_1 = constanta de viteză pentru prima reacție de ordinul n_1 ($\text{L}^{n_1-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n_1}$)

k_2 = constanta de viteză pentru a doua reacție de ordinul n_2 ($\text{L}^{n_2-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n_2}$)

i) Variația concentrației reactantului A în funcție de timp este cauzată de consumarea acestuia în ambele reacții și este descrisă de relația:

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 \cdot C_A^{n_1} + k_2 \cdot C_A^{n_2})$$

Această ecuație diferențială se poate rezolva numeric prin metoda Runge-Kutta de ordinul 4 (RK4). Procedura generală de aplicare a metodei RK4 în cazul aproximării numerice a ecuației diferențiale de tipul:

$$\frac{dX}{dt} = f(t, X)$$

$$t_{n+1} = t_n + h$$

h = pasul de iterație (min)

Inițializarea procedurii:

$$X(t_0) = X_0$$

Soluțiile ecuației diferențiale sunt calculate iterativ, conform relației:

$$X_{n+1} = X_n + \frac{h}{6} \cdot [K_1 + 2 \cdot K_2 + 2 \cdot K_3 + K_4]$$

unde:

$$K_1 = f(t_n, X_n)$$

$$K_2 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, X_n + \frac{h}{2} \cdot K_1\right)$$

$$K_3 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, X_n + \frac{h}{2} \cdot K_2\right)$$

$$K_4 = f(t_n + h, X_n + h \cdot K_3)$$

Aplicăm metoda RK4 pentru aproximarea numerică a soluțiilor ecuației diferențiale:

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 \cdot C_A^{n_1} + k_2 \cdot C_A^{n_2})$$

$$X = C_A$$

$$f(t, X) = f(t, C_A) = -(k_1 \cdot C_A^{n_1} + k_2 \cdot C_A^{n_2})$$

Pentru înțelegerea aplicării metodei RK4 la rezolvarea ecuației diferențiale care descrie cinetica considerată, se prezintă primii 3 pași ai procesului de iterație:

Pasul 1 de iterație:

$$t_0 = 0$$

$$X(t_0) = C_A(t_0) = C_{A0}$$

$$K_1 = f(t_n, C_{A_n}) = f(t_0, C_{A0}) = f(0, C_{A0}) = -[k_1 \cdot (C_{A0})^{n_1} + k_2 \cdot (C_{A0})^{n_2}]$$

$$K_2 = f(t_n + \frac{h}{2}, C_{A_n} + \frac{h}{2} \cdot K_1) = f(t_0 + \frac{h}{2}, C_{A0} + \frac{h}{2} \cdot K_1) = f(\frac{h}{2}, C_{A0} + \frac{h}{2} \cdot K_1) = -[k_1 \cdot (C_{A0} + \frac{h}{2} \cdot K_1)^{n_1} + k_2 \cdot (C_{A0} + \frac{h}{2} \cdot K_1)^{n_2}]$$

$$K_3 = f(t_n + \frac{h}{2}, C_{A_n} + \frac{h}{2} \cdot K_2) = f(t_0 + \frac{h}{2}, C_{A0} + \frac{h}{2} \cdot K_2) = f(\frac{h}{2}, C_{A0} + \frac{h}{2} \cdot K_2) = -[k_1 \cdot (C_{A0} + \frac{h}{2} \cdot K_2)^{n_1} + k_2 \cdot (C_{A0} + \frac{h}{2} \cdot K_2)^{n_2}]$$

$$K_4 = f(t_n + h, C_{A_n} + h \cdot K_3) = f(t_0 + h, C_{A0} + h \cdot K_3) = f(h, C_{A0} + h \cdot K_3) = -[k_1 \cdot (C_{A0} + h \cdot K_3)^{n_1} + k_2 \cdot (C_{A0} + h \cdot K_3)^{n_2}]$$

$$C_{A(n+1)} = C_{A1} = C_{A0} + \frac{h}{6} \cdot [K_1 + 2 \cdot K_2 + 2 \cdot K_3 + K_4]$$

Pasul 2 de iterație:

$$t_1 = t_0 + h = 0 + h = h$$

$$C_A(t_1) = C_{A1}$$

$$K_1 = f(t_n, C_{A_n}) = f(t_1, C_{A1}) = f(h, C_{A1}) = -[k_1 \cdot (C_{A1})^{n_1} + k_2 \cdot (C_{A1})^{n_2}]$$

$$K_2 = f(t_n + \frac{h}{2}, C_{A_n} + \frac{h}{2} \cdot K_1) = f(t_1 + \frac{h}{2}, C_{A1} + \frac{h}{2} \cdot K_1) = f(h + \frac{h}{2}, C_{A1} + \frac{h}{2} \cdot K_1) = -[k_1 \cdot (C_{A1} + \frac{h}{2} \cdot K_1)^{n_1} + k_2 \cdot (C_{A1} + \frac{h}{2} \cdot K_1)^{n_2}]$$

$$K_3 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, C_{A_n} + \frac{h}{2} \cdot K_2\right) = f\left(t_1 + \frac{h}{2}, C_{A_1} + \frac{h}{2} \cdot K_2\right) = f\left(h + \frac{h}{2}, C_{A_1} + \frac{h}{2} \cdot K_2\right) = -\left[k_1 \cdot \left(C_{A_1} + \frac{h}{2} \cdot K_2\right)^{n_1} + k_2 \cdot \left(C_{A_1} + \frac{h}{2} \cdot K_2\right)^{n_2}\right]$$

$$K_4 = f(t_n + h, C_{A_n} + h \cdot K_3) = f(t_1 + h, C_{A_1} + h \cdot K_3) = f(2h, C_{A_1} + h \cdot K_3) = -\left[k_1 \cdot (C_{A_1} + h \cdot K_3)^{n_1} + k_2 \cdot (C_{A_1} + h \cdot K_3)^{n_2}\right]$$

$$C_{A(n+1)} = C_{A_2} = C_{A_1} + \frac{h}{6} \cdot [K_1 + 2 \cdot K_2 + 2 \cdot K_3 + K_4]$$

Pasul 3 de iterație:

$$t_2 = t_1 + h = h + h = 2h$$

$$C_A(t_2) = C_{A_2}$$

$$K_1 = f(t_n, C_{A_n}) = f(t_2, C_{A_2}) = f(2h, C_{A_2}) = -\left[k_1 \cdot (C_{A_2})^{n_1} + k_2 \cdot (C_{A_2})^{n_2}\right]$$

$$K_2 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, C_{A_n} + \frac{h}{2} \cdot K_1\right) = f\left(t_2 + \frac{h}{2}, C_{A_2} + \frac{h}{2} \cdot K_1\right) = f\left(2h + \frac{h}{2}, C_{A_2} + \frac{h}{2} \cdot K_1\right) = -\left[k_1 \cdot \left(C_{A_2} + \frac{h}{2} \cdot K_1\right)^{n_1} + k_2 \cdot \left(C_{A_2} + \frac{h}{2} \cdot K_1\right)^{n_2}\right]$$

$$K_3 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, C_{A_n} + \frac{h}{2} \cdot K_2\right) = f\left(t_2 + \frac{h}{2}, C_{A_2} + \frac{h}{2} \cdot K_2\right) = f\left(2h + \frac{h}{2}, C_{A_2} + \frac{h}{2} \cdot K_2\right) = -\left[k_1 \cdot \left(C_{A_2} + \frac{h}{2} \cdot K_2\right)^{n_1} + k_2 \cdot \left(C_{A_2} + \frac{h}{2} \cdot K_2\right)^{n_2}\right]$$

$$K_4 = f(t_n + h, C_{A_n} + h \cdot K_3) = f(t_2 + h, C_{A_2} + h \cdot K_3) = f(3h, C_{A_2} + h \cdot K_3) = -\left[k_1 \cdot (C_{A_2} + h \cdot K_3)^{n_1} + k_2 \cdot (C_{A_2} + h \cdot K_3)^{n_2}\right]$$

$$C_{A(n+1)} = C_{A_3} = C_{A_2} + \frac{h}{6} \cdot [K_1 + 2 \cdot K_2 + 2 \cdot K_3 + K_4]$$

Procesul de iterație va decurge în mod similar (în pași succesivi de timp de h) până la atingerea momentului de timp final până la care se dorește determinarea profilului de concentrație al reactantului A.

ii) Profilul de variație a produsului de reacție P se poate determina prin iterații succesive, în baza următorului raționament:

1) Se calculează vitezele de variație ale concentrației produsului de reacție P în funcție de timp cu relația:

$$v_{i+1} = \frac{dC_P}{dt} = \frac{C_{P(i+2)} - C_{P(i)}}{t_{P(i+2)} - t_{P(i)}} = k_1 \cdot C_A^{n_1}$$

2) Se calculează concentrațiile produsului de reacție P în funcție de timp cu relația:

$$C_{P(i+2)} = C_{P(i)} + k_1 \cdot C_A^{n_1} \cdot [t_{P(i+2)} - t_{P(i)}]$$

La momentul de timp $t=0$ se consideră $C_P=0$

Modelarea matematică a reacțiilor paralele gemene de ordin n_1 și n_2

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “3.2 Reacții paralele”, în worksheetul maro “5 paralele $n_1 - n_2$ (RK)” se realizează modelarea matematică a reacțiilor paralele gemene de ordinul n_1 și n_2 . În pozițiile AL7 și AL8 se introduc valorile constantelor de viteză k iar în poziția AL6 se introduce concentrația inițială a reactantului A (mol/L). În pozițiile AL9 și AL10 se introduc ordinele de reacție. Profilele de variație ale concentrațiilor reactantului A și ale concentrațiilor produșilor de reacție P și R sunt trasate în diagramele prezentate în zona coloanelor AB-AL.

În cazul reacțiilor paralele gemene (n_1, n_2), profilul de variație a concentrației reactantului în timp depinde de valoarea concentrației inițiale, de valorile constantelor de viteză și de valorile ordinelor de reacție:

$$C_A = C_A(C_{A0}, n_1, n_2, k_1, k_2, t)$$

Stabilirea profilului de variație a reactantului A se poate realiza prin aproximarea numerică Runge-Kutta (RK4) a ecuației diferențiale:

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 \cdot C_A^{n_1} + k_2 \cdot C_A^{n_2})$$

În figura 3.2.5.1. se prezintă variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și produsului B pentru cazul particular în care $n_1=2$; $n_2=0$; $C_{A0}=1$ mol/L; $k_1=0.08$ L ^{n_1 -1}·min⁻¹·mol^{1- n_1} ; $k_2=0.02$ L ^{n_2 -1}·min⁻¹·mol^{1- n_2} . În modelarea matematică am considerat variațiile simultane ipotetice ale ordinelor de reacție pe domeniile $n_1 \in [0.0-2.0]$ și $n_2 \in [2.0-0.0]$ (figura 3.2.5.2.). În figurile 3.2.5.3. - 3.2.5.5. se prezintă variațiile corespunzătoare ale concentrațiilor reactantului A și produsilor P și R în timp.

Figura nr. 3.2.5.1. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=n_1$; $n_2=n_2$.
 ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k_1=0.08 \text{ L}^{n_1-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n_1}$; $k_2=0.02 \text{ L}^{n_2-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n_2}$; $n_1=2$; $n_2=0$)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, n_1, n_2, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrațiilor produșilor de reacție P și R.

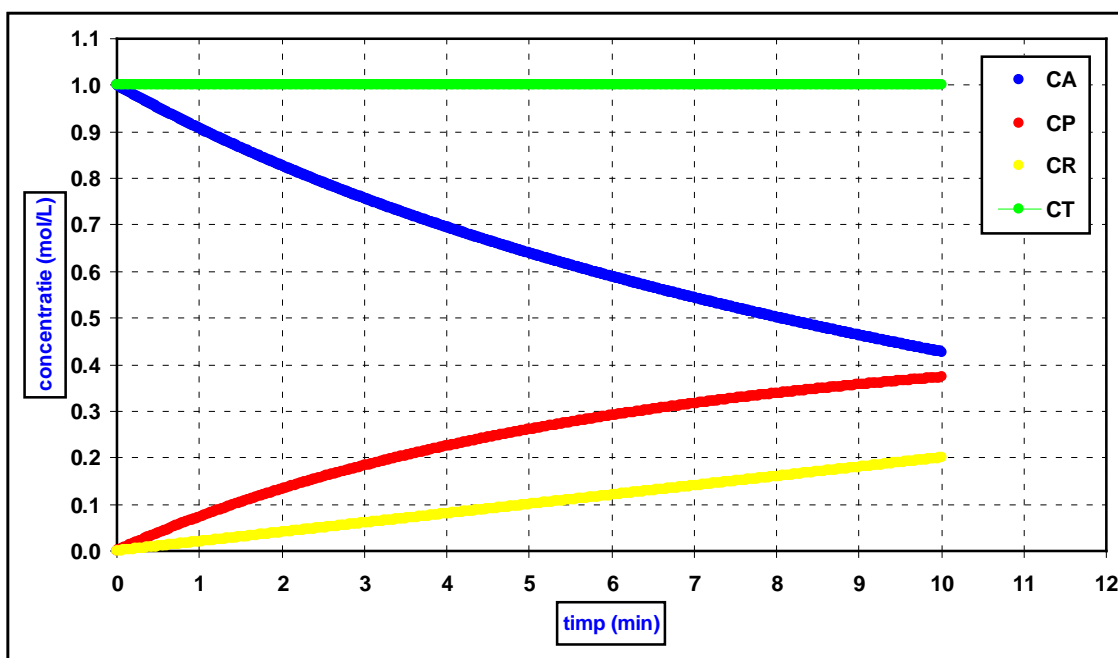


Figura nr. 3.2.5.2. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=n_1$; $n_2=n_2$.
 ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k_1=0.08 \text{ L}^{n_1-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n_1}$; $k_2=0.02 \text{ L}^{n_2-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n_2}$)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, n_1, n_2, t)$.

Variația ordinelor de reacție pe domeniile

$n_1 \in [0.0-2.0]$ și $n_2 \in [2.0-0.0]$.

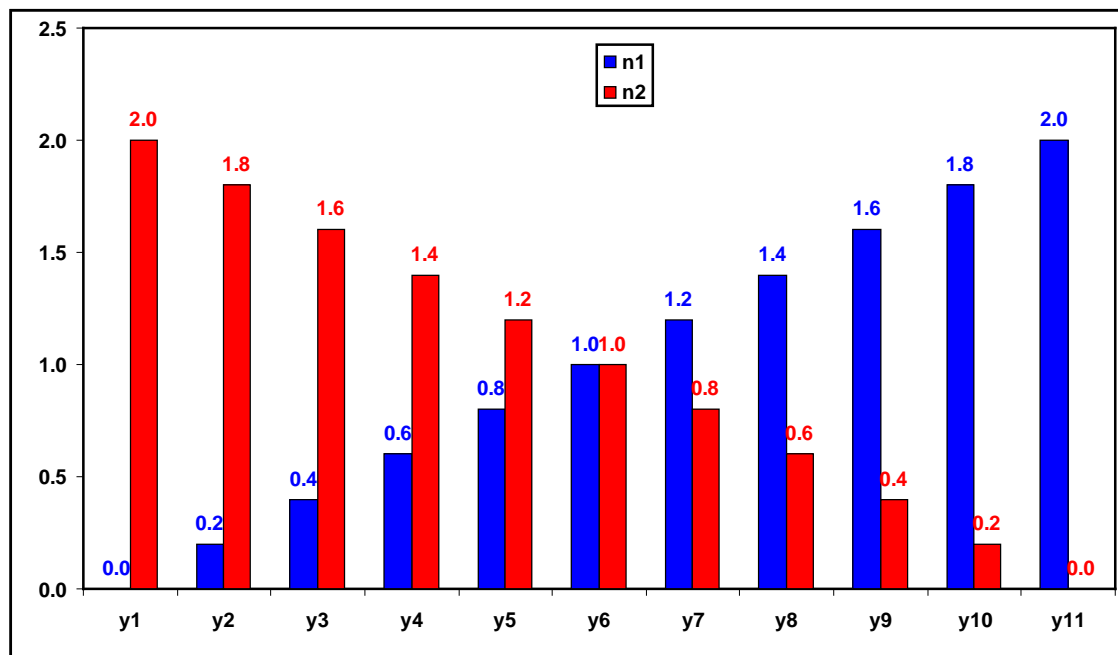


Figura nr. 3.2.5.3. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=n_1$; $n_2=n_2$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.2.5.2.

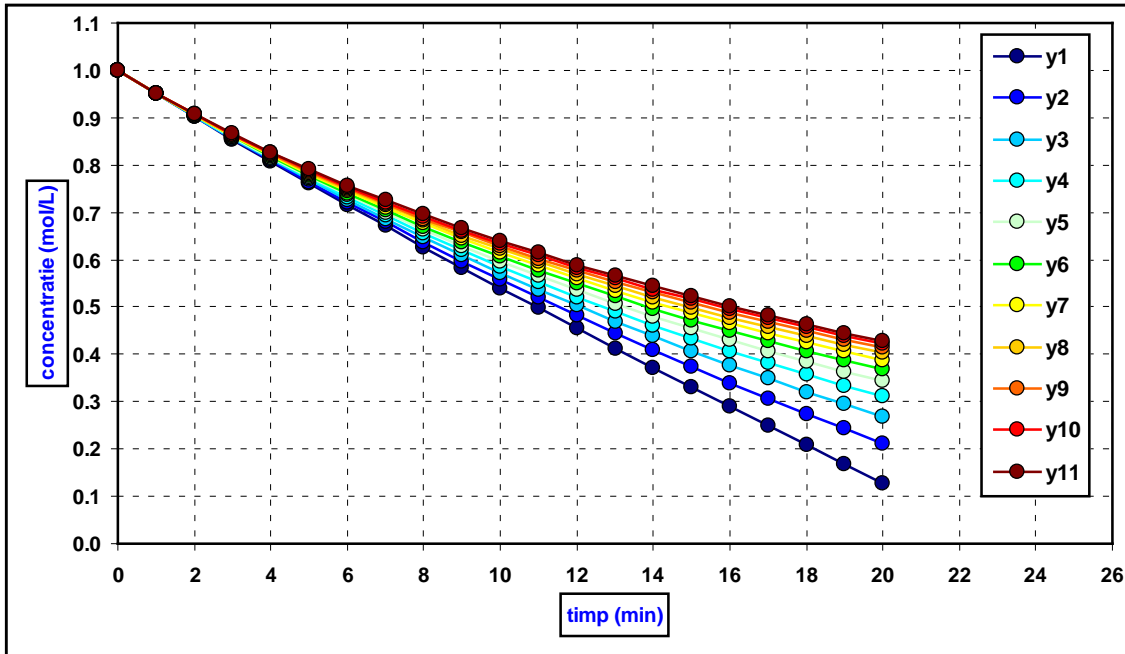


Figura nr. 3.2.5.4. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=n_1$; $n_2=n_2$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție P în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.2.5.2.

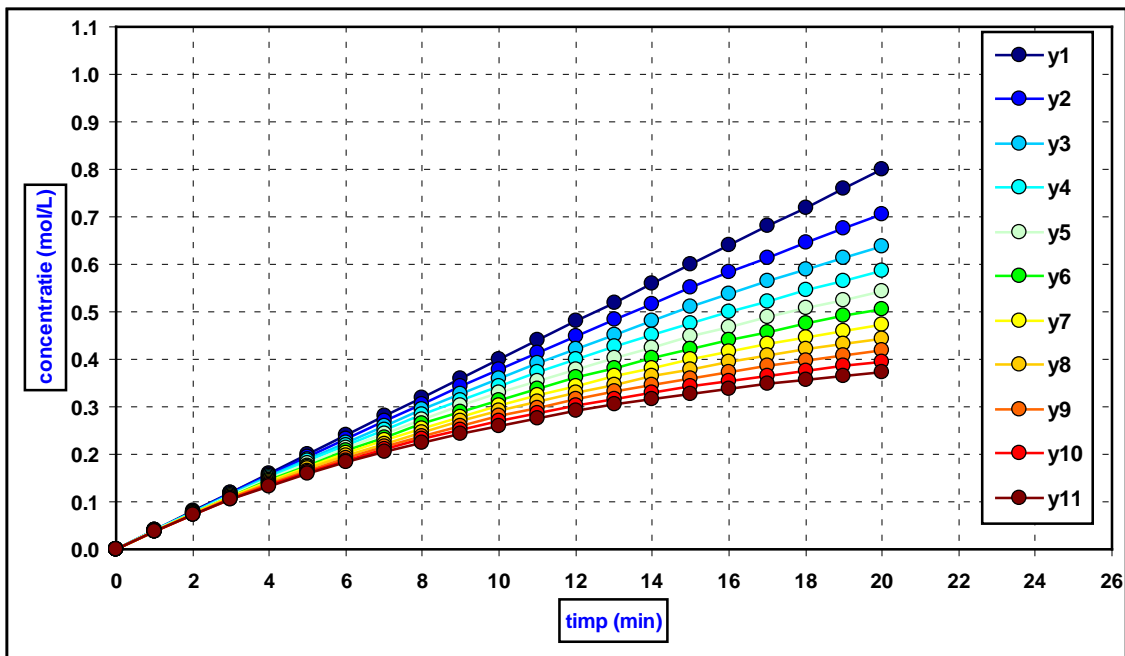
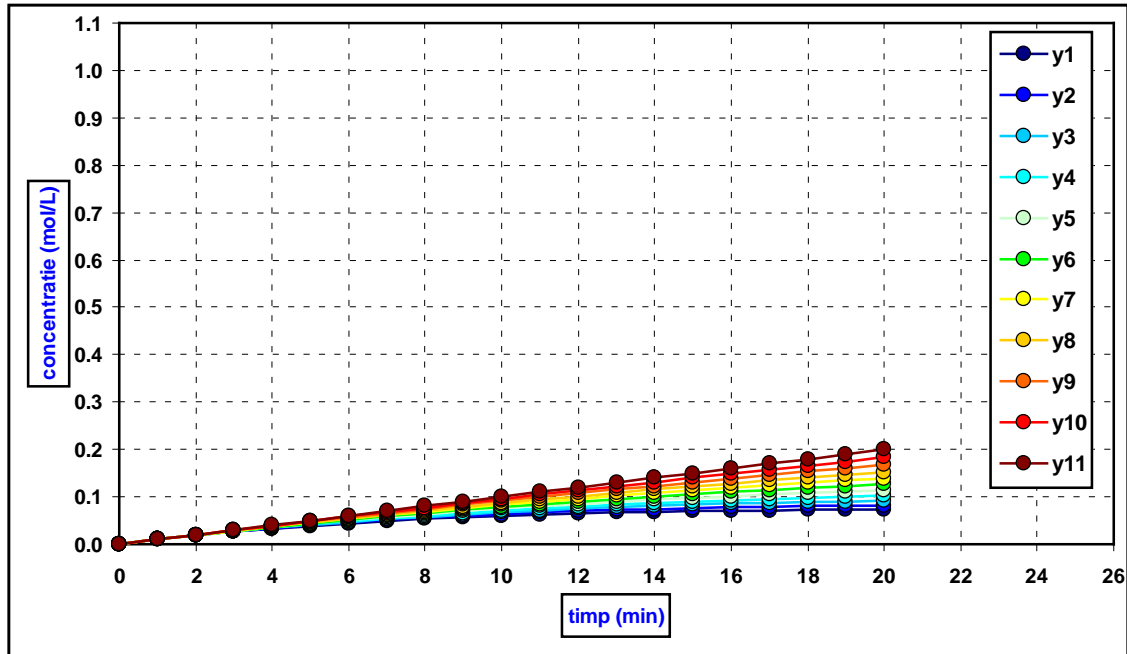


Figura nr. 3.2.5.5. Cinetica reacțiilor paralele de ordinul $n_1=n_1$; $n_2=n_2$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
Variațiile concentrației produsului de reacție R în timp,
în condițiile prezentate în figura 3.2.5.2.

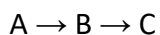


3.3. Cinetica reacțiilor succesive

3.3.1. Cinetica reacțiilor succesive de ordin 1

Reacțiile succesive reprezintă o cuplare a două reacții. În prima reacție are loc transformarea reactantului A în produsul de reacție B. În a doua reacție are loc transformarea reactantului intermediar B în produsul de reacție C. Compusul B este atât produs al primei reacții cât și reactant pentru a doua reacție.

Considerăm cazul reacțiilor succesive (fiecare de ordinul 1) prezentat mai jos:



unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_B = concentrația intermediarului B ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_C = concentrația produsului de reacție C ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k_1 = constanta de viteză pentru prima reacție de ordinul unu (min^{-1})

k_2 = constanta de viteză pentru a doua reacție de ordinul unu (min^{-1})

La momentul inițial $t=0$: $C_A=C_{A0}$, $C_B=C_{B0}=0$ și $C_C=C_{C0}=0$

La un moment $t=t$, concentrațiile speciilor implicate sunt: C_A , C_B și C_C

Conform stoechiometriei reacțiilor, pe parcursul evoluției sistemului chimic are loc conservarea numărului de moli. Presupunând invariația volumului sistemului de reacție, putem considera următoarea egalitate:

$$C_{A0} + C_{B0} + C_{C0} = C_{A0} = C_A + C_B + C_C$$

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C$$

- Prima reacție $A \rightarrow B$ este ireversibilă de ordinul unu. Viteza de reacție este dată de relația:

$$v_1 = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A$$

Profilul de variație a concentrației reactantului A în timp este dat de relația:

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

- Pentru a doua reacție ireversibilă de ordinul unu, $B \rightarrow C$ (considerată decuplată de prima reacție) ecuația este similară:

$$v_2 = -\frac{dC_B}{dt} = k_2 \cdot C_B$$

Considerând ambele reacții succesive, concentrația reactantului B în timp suferă modificări ca urmare a cuplării celor două procese chimice.

Pe de o parte are loc o scădere a concentrației lui B în timp ca urmare a formării produsului de reacție C, iar pe de altă parte are loc o creștere a concentrației compusului intermediar B ca urmare a primei reacții. În aceste condiții viteza de variație a lui B în timp este data de relația:

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_2 \cdot C_B - k_1 \cdot C_A$$

$$\boxed{\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B}$$

Ultima relație este o **ecuație diferențială de ordinul 1 neomogenă** deoarece atât concentrația lui A cât și concentrația lui B suferă modificări în timp. Această ecuație se poate rezolva prin **metoda variației constantei**. Această metodă constă în parcurgerea următorilor pași:

- 1) Considerăm partea omogenă a ecuației și determinăm soluția acesteia:

$$\boxed{\frac{dC_B}{dt} = -k_2 \cdot C_B}$$

Integrând între limitele $t=0, C_B=C_{B0}$ și $t=t, C_B=C_B$ obținem:

$$\int_{C_B=C_{B0}}^{C_B=C_B} \frac{dC_B}{C_B} = -k_2 \cdot \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\ln(C_B) \Big|_{C_{B0}}^{C_B} = -k_2 \cdot t \Big|_0^t$$

$$\ln(C_B) - \ln(C_{B0}) = -k_2 \cdot t$$

$$\ln \frac{C_B}{C_{B0}} = -k_2 \cdot t$$

$$\frac{C_B}{C_{B0}} = e^{-k_2 \cdot t}$$

$$C_B = C_{B0} \cdot e^{-k_2 \cdot t}$$

2) Considerăm în această soluție faptul ca C_{B0} suferă o variație în timp, adică reprezintă o constantă variabilă de tipul:

$$C_B = P(t) \cdot e^{-k_2 \cdot t}$$

3) Calculăm derivata variației concentrației compusului intermediar B în timp:

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{dP}{dt} \cdot e^{-k_2 \cdot t} + P(t) \cdot e^{-k_2 \cdot t} \cdot (-k_2)$$

Am considerat relația:

$$\frac{dAB}{dt} = A \cdot \frac{dB}{dt} + B \cdot \frac{dA}{dt}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{dP}{dt} \cdot e^{-k_2 \cdot t} - k_2 \cdot P(t) \cdot e^{-k_2 \cdot t}$$

4) În ecuația inițială:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B$$

efectuăm următoarele înlocuiri:

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{dP}{dt} \cdot e^{-k_2 \cdot t} - k_2 \cdot P(t) \cdot e^{-k_2 \cdot t}$$

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

$$C_B = P(t) \cdot e^{-k_2 \cdot t}$$

Ecuația devine:

$$\frac{dP}{dt} \cdot e^{-k_2 \cdot t} - k_2 \cdot P(t) \cdot e^{-k_2 \cdot t} = k_1 \cdot C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot t} - k_2 \cdot P(t) \cdot e^{-k_2 \cdot t}$$

$$\frac{dP}{dt} \cdot e^{-k_2 \cdot t} = k_1 \cdot C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

$$\frac{dP}{dt} = k_1 \cdot C_{A0} \cdot e^{(k_2 - k_1) \cdot t}$$

5) Determinăm soluția acestei ecuații:

$$dP = k_1 \cdot C_{A0} \cdot e^{(k_2 - k_1) \cdot t} \cdot dt$$

$$\int_{P=P_0}^{P=P} dP = k_1 \cdot C_{A0} \cdot \int_{t=0}^{t=t} e^{(k_2 - k_1) \cdot t} \cdot dt$$

$$P = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot e^{(k_2 - k_1) \cdot t} + P_0$$

6) Determinăm valoarea lui P_0 din condiția inițială $t=0$ $P=0$:

$$0 = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot e^{(k_2 - k_1) \cdot 0} + P_0$$

$$P_0 = -\frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1}$$

7) Reconsiderăm ecuația care prezintă variația lui P în funcție de timp:

$$P(t) = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot e^{(k_2 - k_1) \cdot t} - \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1}$$

$$P(t) = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot (e^{(k_2 - k_1) \cdot t} - 1)$$

8) Profilul de variație a concentrației compusului intermediar B în funcție de timp este dat de relația:

$$C_B = P(t) \cdot e^{-k_2 \cdot t}$$

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot (e^{(k_2 - k_1) \cdot t} - 1) \cdot e^{-k_2 \cdot t}$$

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t})$$

- Pentru determinarea profilului de variație a produsului de reacție C în funcție de timp, considerăm relația de conservare:

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C$$

$$C_C = C_{A0} - C_A - C_B$$

$$C_C = C_{A0} - C_A - C_B$$

$$C_C = C_{A0} - C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot t} - \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t})$$

$$C_C = C_{A0} \cdot \left[1 - e^{-k_1 \cdot t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}) \right]$$

Pentru sistemul de reacții succesive considerate, profilele de variație ale speciilor implicate sunt date de relațiile:

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t})$$

$$C_C = C_{A0} \cdot \left[1 - e^{-k_1 \cdot t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}) \right]$$

Concentrația reactantului A suferă o scădere exponențială în timp, iar concentrația produsului final C înregistrează o creștere dependentă exponențial în funcție de timp. O comportare diferită o are produsul intermediar B. Concentrația acestuia înregistrează o creștere inițială în timp datorată primei reacții de formare din reactantul inițial A. După atingerea unei concentrații maxime, concentrația intermediarului B suferă o scădere în timp ca urmare a consumării lui conform celei de-a doua reacții, cu formarea produsului final C.

Timul la care se atinge concentrația maximă a intermediarului B se poate determina impunând condiția de zero pentru prima derivată a variației concentrației:

$$\frac{dC_B}{dt} = 0$$

$$e^{-k_1 \cdot t} \cdot (-k_1) - e^{-k_2 \cdot t} \cdot (-k_2) = 0$$

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

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

$$t_{\max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

Concentrația maximă a intermediarului B se determină considerând timpul t_{\max} în relația de variație a concentrației în funcție de timp:

$$C_{B(\max)} = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t_{\max}} - e^{-k_2 \cdot t_{\max}})$$

Modelarea reacțiilor succesive de ordinul unu prezentate anterior se aplică cazului în care constantele de viteză ale celor două reacții considerate sunt comparabile. Față de acest caz pot fi considerate următoarele două situații:

a) $k_1 \gg k_2$

În acest caz prima reacție decurge cu o viteză mult mai mare comparativ cu cea de-a doua reacție. Formarea produsului final C decurge cu o viteză nesemnificativă, întreg sistemul de reacții succesive se poate reduce la prima reacție chimică. Concentrația compusului intermediar B este mult mai mare comparativ cu concentrația produsului final C.

b) $k_2 \gg k_1$

În acest caz a doua reacție decurge cu o viteză mult mai mare comparativ cu prima reacție. Formarea produsului intermediar B decurge cu o viteză nesemnificativă, întreg sistemul de reacții succesive se poate reduce la o reacție chimică lentă care are ca reactant compusul A iar ca produs de reacție compusul C. Formarea compusului intermediar B se realizează cu o viteză redusă, iar odată format reacționează cu o viteză ridicată pentru formarea produsului final C. În consecință concentrațiile speciilor A și C vor fi mai ridicate comparativ cu concentrația intermediarului B.

Modelarea matematică a reacțiilor succesive de ordinul 1 (prima reacție de ordin 1, a doua reacție de ordin 1)

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “3.3 Reacții succesive”, în worksheetul verde “1 succesive 1-1” se realizează modelarea matematică a reacțiilor succesive de ordinul unu. În pozițiile D9, D10 și D11 se introduc valorile constantelor de viteză k (min^{-1}) și valorile concentrațiilor inițiale ale reactantului A (mol/L). Profilele de variație în timp ale speciilor chimice implicate sunt trasate în diagrama prezentată în zona coloanelor K-U.

În cazul reacțiilor succesive de ordinul 1, profilul de variație a concentrației reactantului în timp depinde de valoarea concentrației inițiale și de valorile constantelor de viteză:

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t})$$

$$C_C = C_{A0} \cdot \left[1 - e^{-k_1 \cdot t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}) \right]$$

În figura 3.3.1.1. se prezintă variațiile în timp ale concentrațiilor speciilor implicate în reacția succesivă A, B și C pentru cazul particular în care $n_1=1$; $n_2=1$; $C_{A0}=1$ mol/L; $k_1=0.70$ min^{-1} ; $k_2=0.30$ min^{-1} . În modelarea matematică am considerat variațiile simultane ale constantelor de viteză pe domeniile $k_1 \in [1.0-0.10$ $\text{min}^{-1}]$ și $k_2 \in [0.0-0.9$ $\text{min}^{-1}]$ (figura 3.3.1.2.). În figurile 3.3.1.3. - 3.3.1.5. se prezintă variațiile corespunzătoare ale speciilor implicate.

Figura nr. 3.3.1.1. Cinetica reacțiilor succesive de ordinul $n_1=1$; $n_2=1$.

($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k_1=0.70 \text{ min}^{-1}$; $k_2=0.30 \text{ min}^{-1}$)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrațiilor produșilor de reacție B și C.

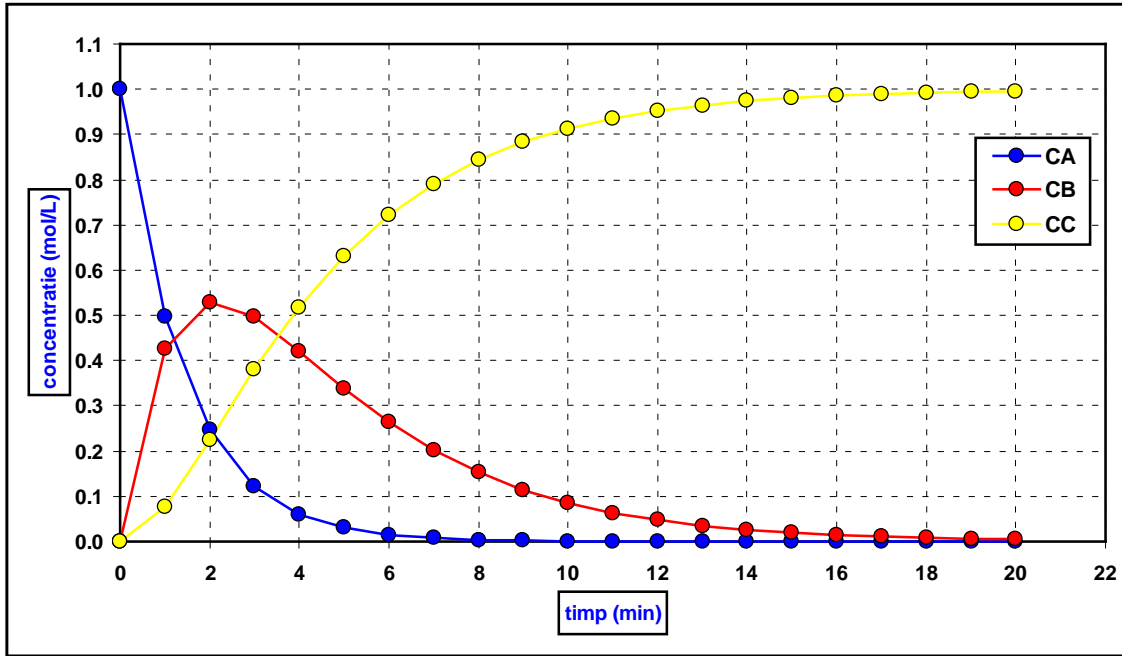


Figura nr. 3.3.1.2. Cinetica reacțiilor succesive de ordinul $n_1=1$; $n_2=1$ ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, t)$.

Variația constantelor de viteză pe domeniile $k_1 \in [1.0-0.10 \text{ min}^{-1}]$ și $k_2 \in [0.0-0.9 \text{ min}^{-1}]$.

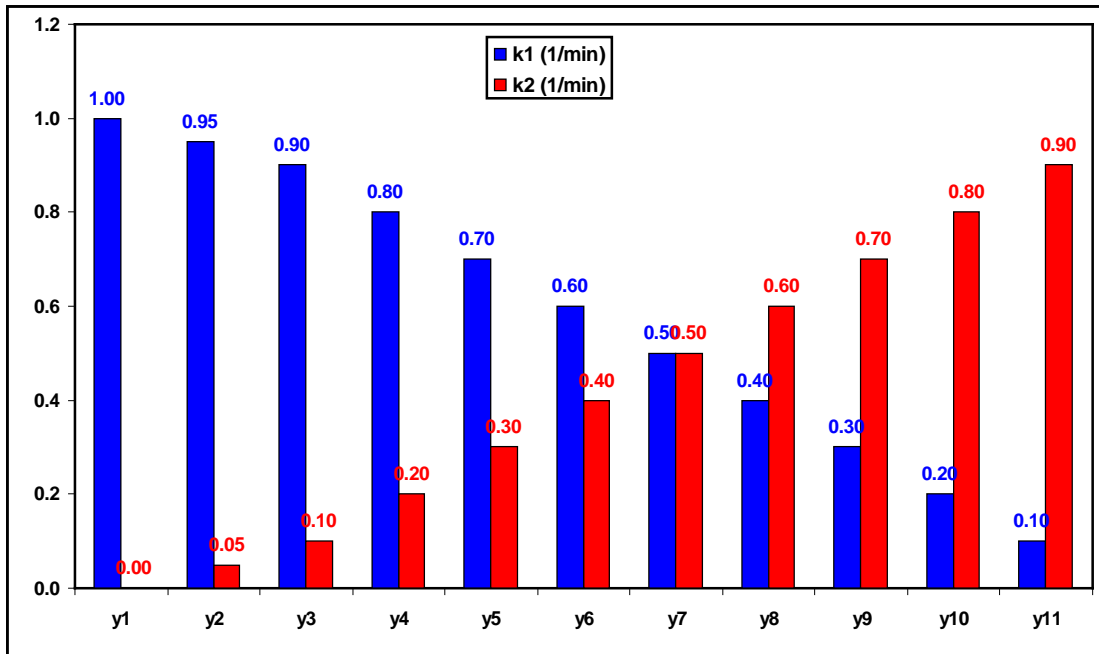


Figura nr. 3.3.1.3. Cinetica reacțiilor succesive de ordinul $n_1=1$; $n_2=1$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.3.1.2.

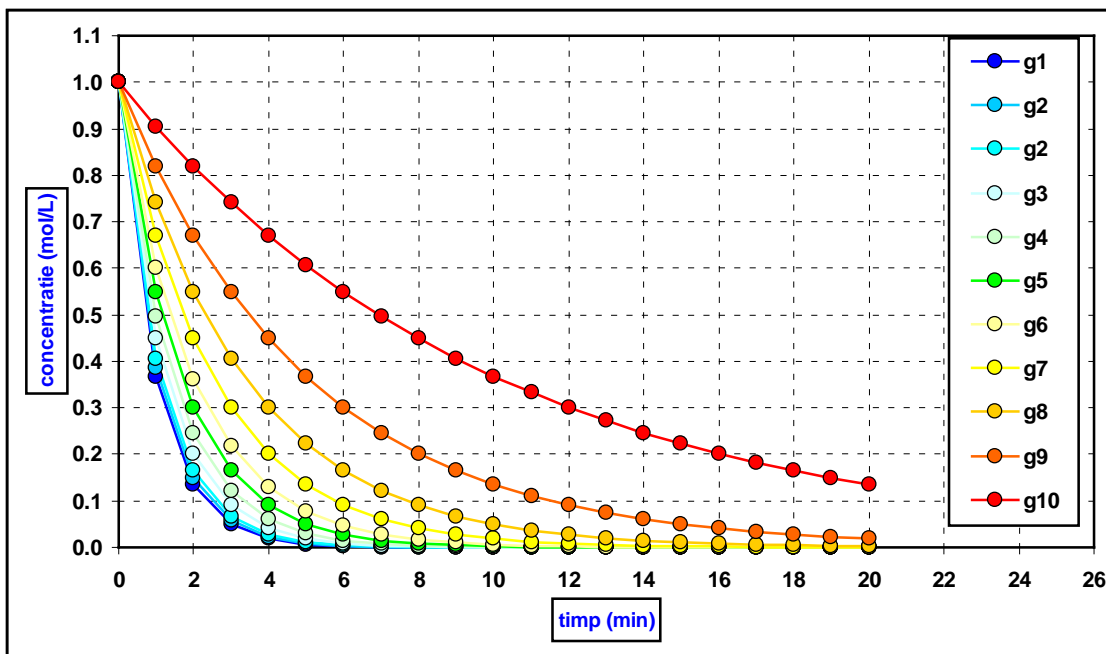


Figura nr. 3.3.1.4. Cinetica reacțiilor succesive de ordinul $n_1=1$; $n_2=1$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului intermediar de reacție B în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.3.1.2.

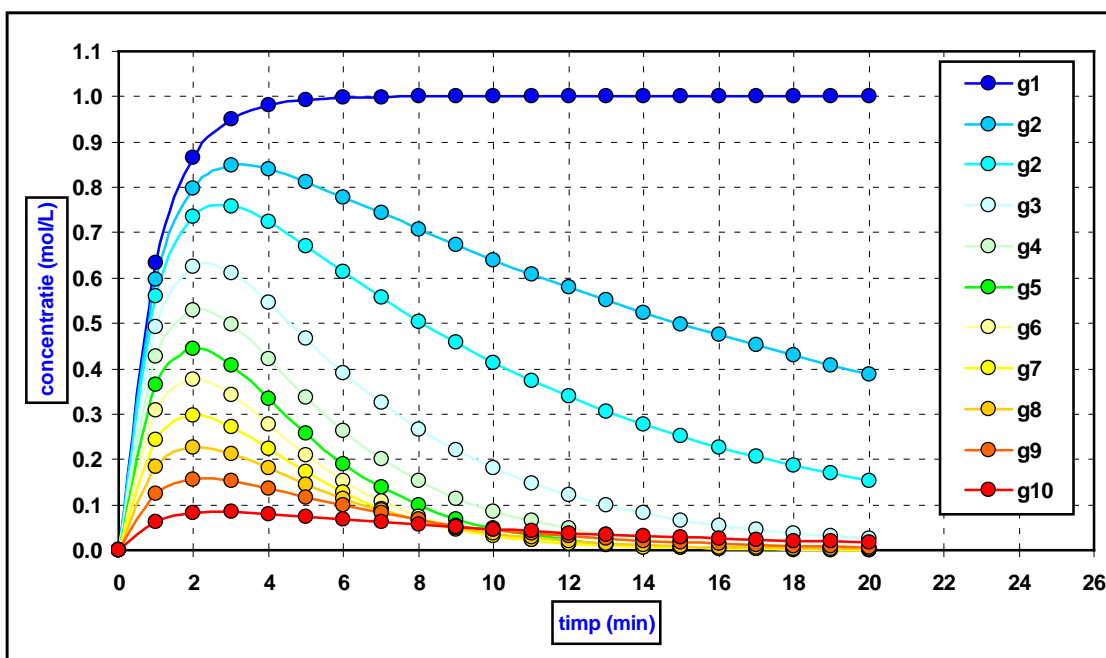
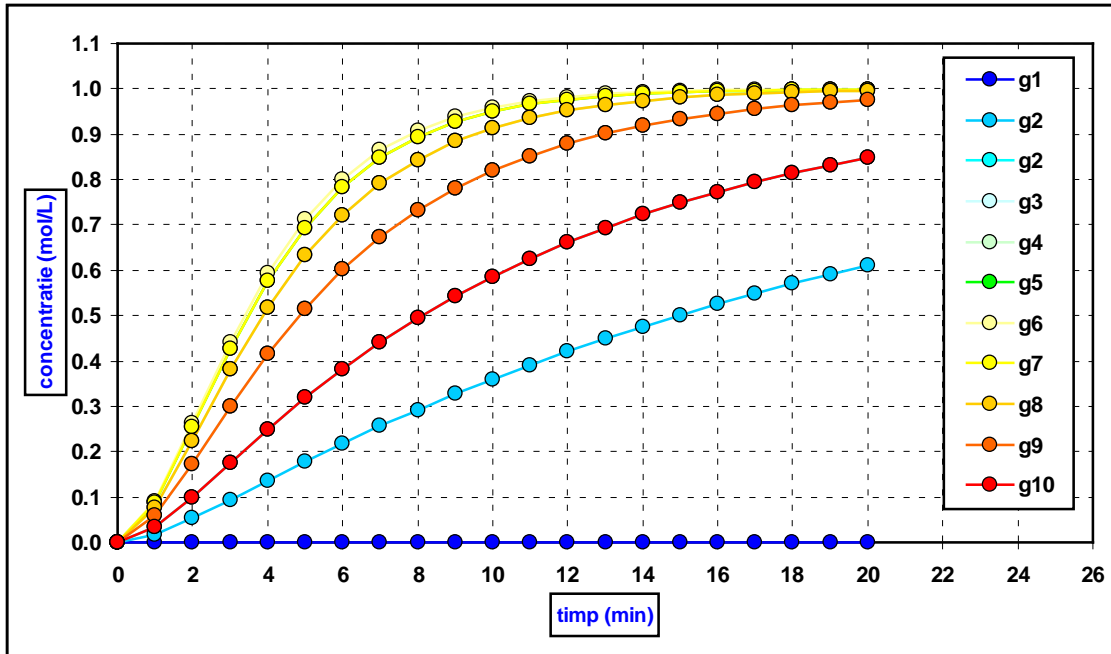
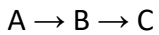


Figura nr. 3.3.1.5. Cinetica reacțiilor succesive de ordinul $n_1=1$; $n_2=1$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție C în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.3.1.2.



3.3.2. Cinetica reacțiilor succesive de ordinul n_1 și n_2

Considerăm cazul reacțiilor succesive prezentat mai jos:



Notăm cu k_1 și k_2 constantele de viteză ale acestor două reacții cuplate. Ordinele de reacție sunt n_1 și n_2 .

La momentul inițial $t=0$: $C_A=C_{A0}$, $C_B=C_{B0}=0$ și $C_C=C_{C0}=0$

La un moment $t=t$, concentrațiile speciilor implicate sunt: C_A , C_B și C_C

Conform stoechiometriei reacțiilor, pe parcursul evoluției sistemului chimic are loc conservarea numărului de moli. Presupunând invariația volumului sistemului de reacție, putem considera următoarea egalitate:

$$C_{A0} + C_{B0} + C_{C0} = C_A + C_B + C_C$$

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C$$

Considerăm decuplarea reacțiilor:

- Prima reacție $A \rightarrow B$ este ireversibilă de ordinul n_1 :

Viteza de reacție este dată de relația:

$$v_1 = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A^{n_1}$$

Profilul de variație a concentrației reactantului A în timp este dat de relația:

$$C_A = [C_{A0}^{1-n_1} + (n_1 - 1) \cdot k_1 \cdot t]^{\frac{1}{1-n_1}}$$

- Pentru a doua reacție ireversibilă de ordinul n_2 , $B \rightarrow C$, ecuația este similară:

$$v_2 = -\frac{dC_B}{dt} = k_2 \cdot C_B^{n_2}$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_B = concentrația intermediarului B ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_C = concentrația produsului de reacție C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k_1 = constanta de viteză pentru prima reacție de ordinul n_1 ($\text{L}^{n_1-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n_1}$)

k_2 = constanta de viteză pentru a doua reacție de ordinul n_2 ($\text{L}^{n_2-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n_2}$)

Considerând ambele reacții succesive, concentrația reactantului B în timp suferă modificări ca urmare a cuplării celor două procese chimice.

Pe de o parte are loc o scădere a concentrației lui B în timp ca urmare a formării produsului de reacție C, iar pe de altă parte are loc o creștere a concentrației compusului intermediar B ca urmare a primei reacții. În aceste condiții viteza de variație a lui B în timp este data de relația:

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_2 \cdot C_B^{n_2} - k_1 \cdot C_A^{n_1}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A^{n_1} - k_2 \cdot C_B^{n_2}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot [C_{A0}^{1-n_1} + (n_1 - 1) \cdot k_1 \cdot t]^{\frac{n_1}{1-n_1}} - k_2 \cdot C_B^{n_2}$$

Aproximarea profilului de variație a compusului intermediar B în timp se poate realiza aplicând metoda RK4:

Considerăm ecuația diferențială:

$$\frac{dC_B(t)}{dt} = k_1 \cdot [C_{A0}^{1-n_1} + (n_1 - 1) \cdot k_1 \cdot t]^{n_1} - k_2 \cdot C_B(t)^{n_2}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = f(t, C_B)$$

$$f(t, C_B) = k_1 \cdot [C_{A0}^{1-n_1} + (n_1 - 1) \cdot k_1 \cdot t]^{n_1} - k_2 \cdot C_B(t)^{n_2}$$

$$t_{n+1} = t_n + h$$

h = pasul de iterație (min)

Inițializarea procedurii:

$$t = 0 \quad C_B = C_{B0} = 0$$

Valorile concentrațiilor speciei B în funcție de timp se pot obține în baza relației:

$$C_{B(n+1)} = C_{B(n)} + \frac{h}{6} \cdot [K_1 + 2 \cdot K_2 + 2 \cdot K_3 + K_4]$$

unde:

$$K_1 = f(t_n, C_{B(n)})$$

$$K_2 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, C_{B(n)} + \frac{h}{2} \cdot K_1\right)$$

$$K_3 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, C_{B(n)} + \frac{h}{2} \cdot K_2\right)$$

$$K_4 = f(t_n + h, C_{B(n)} + h \cdot K_3)$$

Determinarea profilului de variație al produsului final C se poate determina cunoscând profilele de variație ale compușilor A și B în baza relației de conservare a numărului de moli (a concentrațiilor):

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C$$

$$C_C = C_{A0} - C_A - C_B$$

Modelarea matematică a reacțiilor succesive de ordinul n_1 și n_2

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “3.3 Reacții succesive”, în worksheetul galben “2 succesive n1-n2(RK)” se realizează modelarea matematică a reacțiilor succesive de ordinul n. În pozițiile AL6, AL7 și AL8 se introduc valorile constantelor de viteză k și valorile concentrațiilor inițiale ale reactantului A (mol/L). Ordinele de reacție se introduc în pozițiile AL9 și AL10. Profilele de variație în timp ale speciilor chimice implicate sunt trasate în diagrama prezentată în zona coloanelor Y-AG.

În cazul reacțiilor succesive (n_1, n_2), profilul de variație a concentrației reactantului în timp depinde de valoarea concentrației inițiale, de valorile constantelor de viteză și a ordinelor de reacție:

$$C_A = C_A(C_{A0}, n_1, n_2, k_1, k_2, t)$$

Stabilirea profilului de variație a intermediarului B se poate realiza prin aproximarea numerică Runge-Kutta (RK4) a ecuației diferențiale:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot [C_{A0}^{1-n_1} + (n_1 - 1) \cdot k_1 \cdot t]^{\frac{n_1}{1-n_1}} - k_2 \cdot C_B^{n_2}$$

Cunoscând profilul de variație a intermediarului B se pot determina profilele de variație ale reactantului A și a produsului de reacție C. În figura 3.3.2.1. se prezintă variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și produșilor B și C pentru cazul particular în care $n_1=1$; $n_2=1$; $C_{A0}=1$ mol/L; $k_1=0.80$ Lⁿ⁻¹·min⁻¹·mol¹⁻ⁿ; $k_2=0.20$ Lⁿ⁻¹·min⁻¹·mol¹⁻ⁿ. În modelarea matematică am considerat variațiile ordinelor de reacție $n_1 \in [3.0-1.0]$ și $n_2=1$ (figura 3.3.2.2.). În figurile 3.3.2.3. - 3.3.2.5. se prezintă variațiile corespunzătoare ale speciilor implicate A, B și C.

Figura nr. 3.3.2.1. Cinetica reacțiilor succesive de ordinul $n_1=n_1$; $n_2=n_2$.
 ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k_1=0.80 \text{ L}^{n_1-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n_1}$; $k_2=0.20 \text{ L}^{n_2-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n_2}$; $n_1=1$; $n_2=1$)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, n_1, n_2, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrațiilor produșilor de reacție B și C.

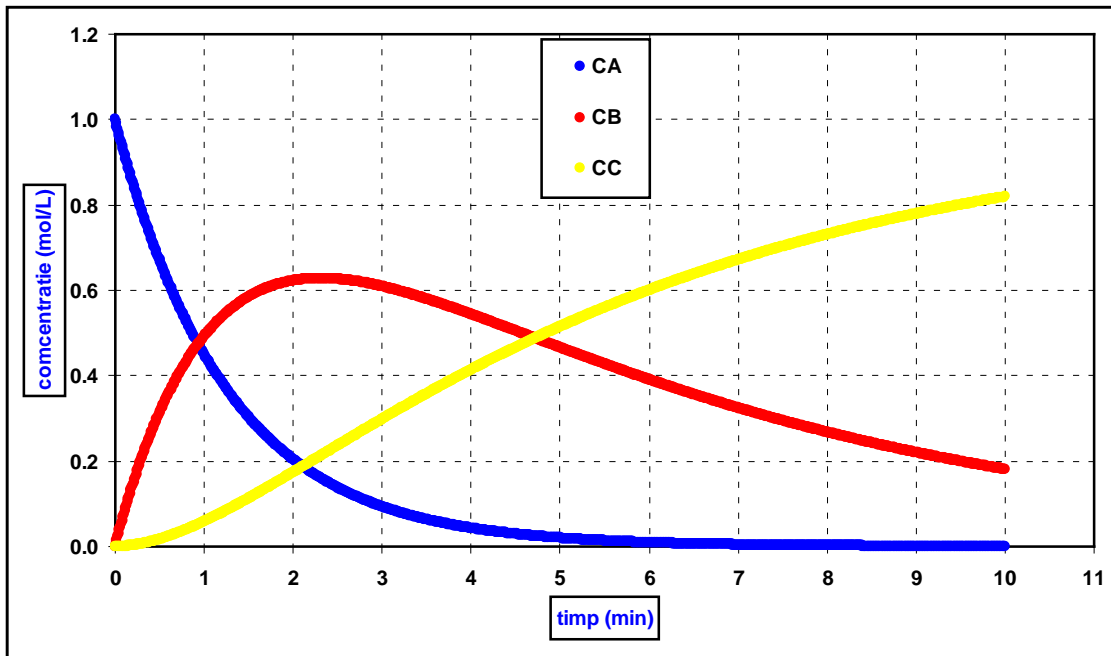


Figura nr. 3.3.2.2. Cinetica reacțiilor succesive de ordinul $n_1=n_1$; $n_2=n_2$.
 ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k_1=0.80 \text{ L}^{n_1-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n_1}$; $k_2=0.20 \text{ L}^{n_2-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n_2}$)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, n_1, n_2, t)$.

Variația ordinilor de reacție $n_1 \in [3.0-1.0]$ și $n_2=1$.

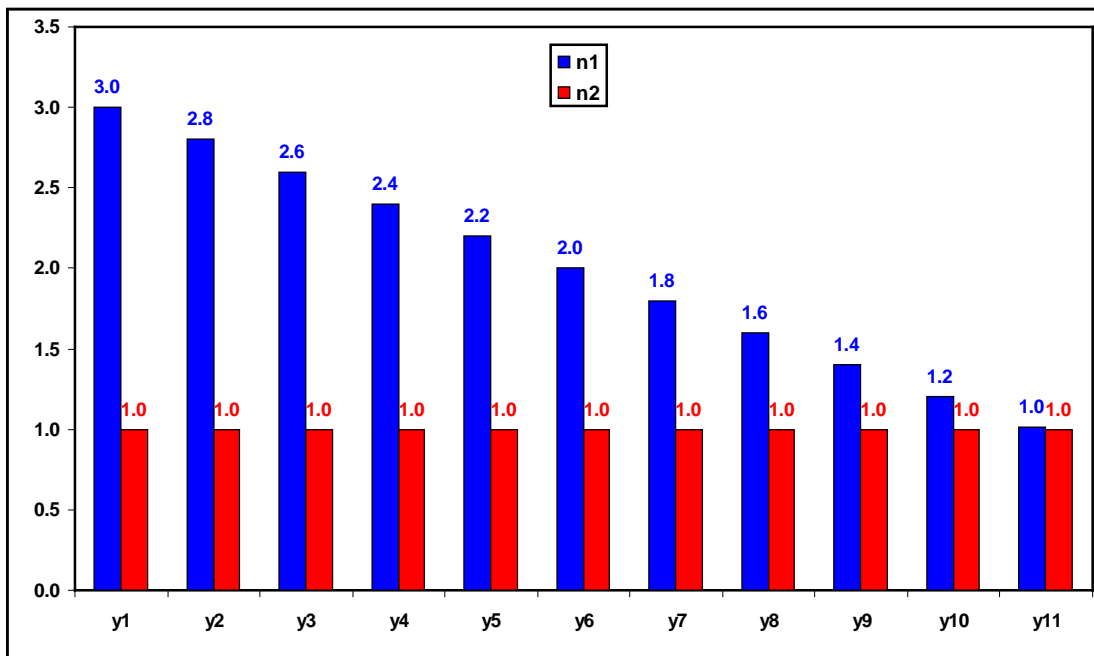


Figura nr. 3.3.2.3. Cinetica reacțiilor succesive de ordinul $n_1=n_1$; $n_2=n_2$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.3.2.2.

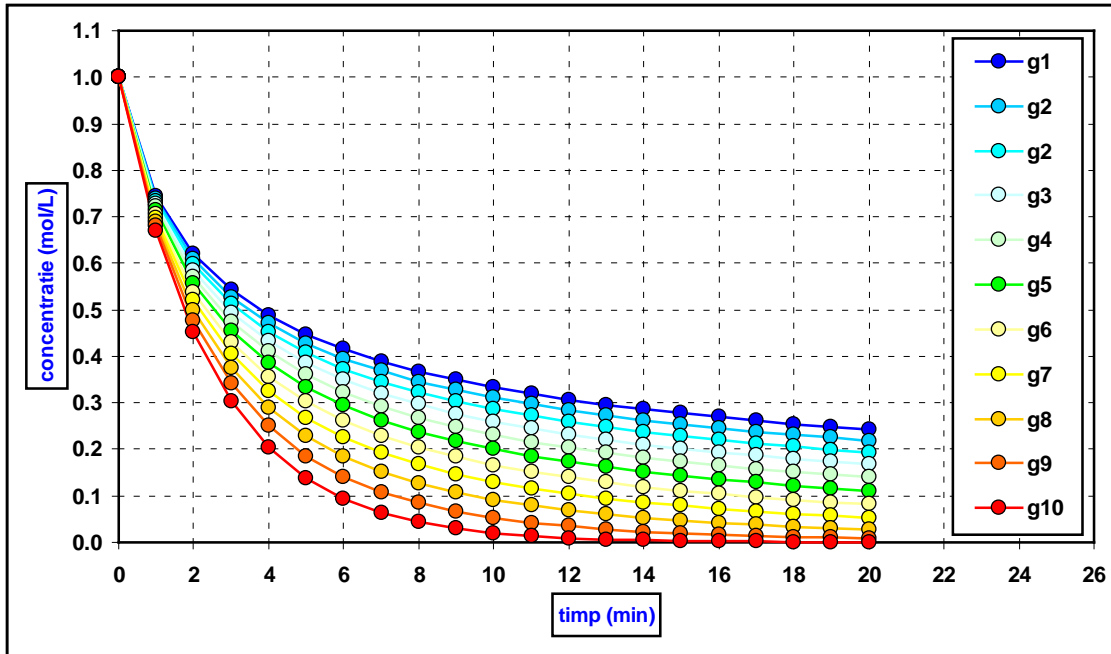


Figura nr. 3.3.2.4. Cinetica reacțiilor succesive de ordinul $n_1=n_1$; $n_2=n_2$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului intermediar de reacție B în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.3.2.2.

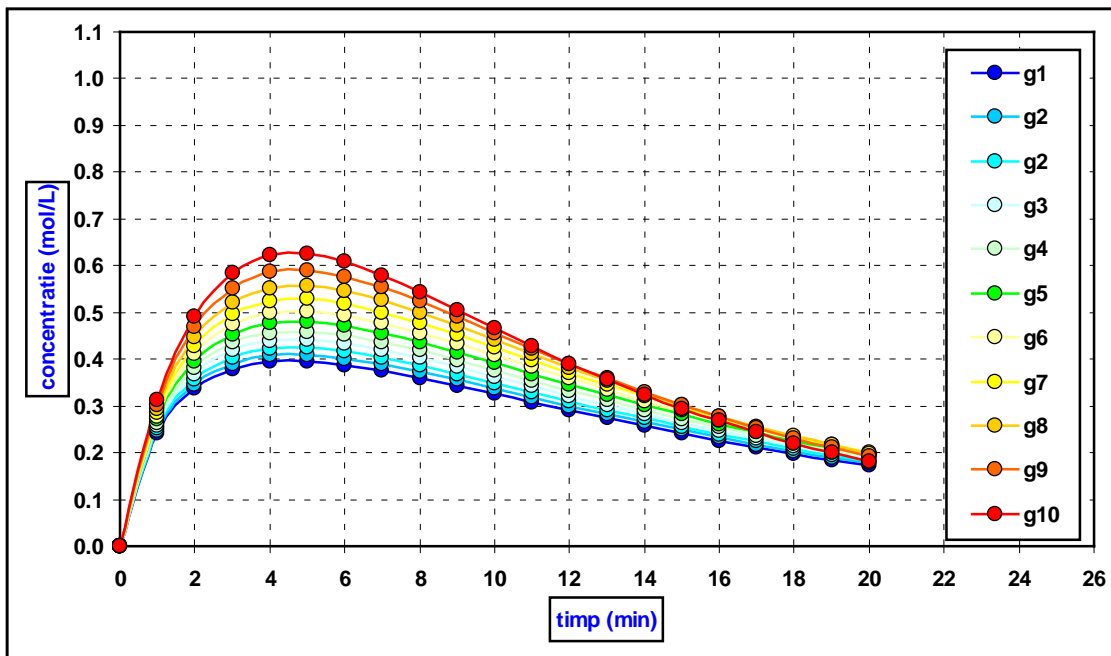
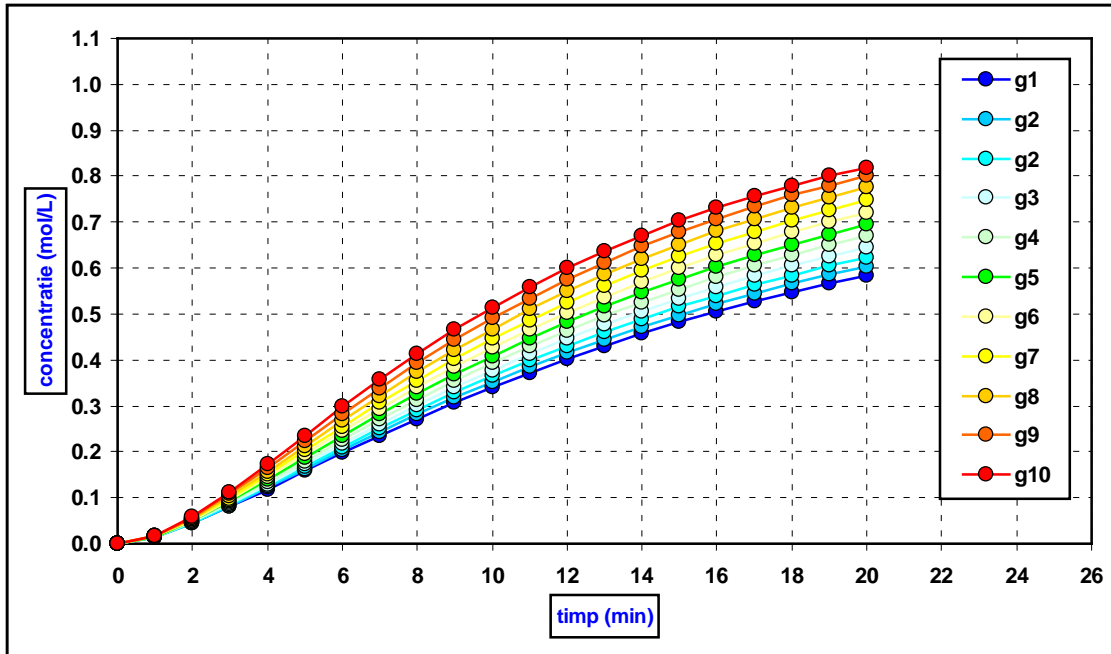


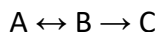
Figura nr. 3.3.2.5. Cinetica reacțiilor succesive de ordinul $n_1=n_1$; $n_2=n_2$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
Variațiile concentrației produsului de reacție C în timp,
în condițiile prezentate în figura 3.3.2.2.



3.4. Cinetica reacțiilor cu preechilibru

3.4.1. Cinetica reacțiilor cu preechilibru de ordin unu

Acest caz corespunde cuplării unei reacții de echilibru cu o reacție elementară de ordinul unu:



Un exemplu de reacție chimică cu preechilibru poate fi considerat procesul de oxidare al monoxidului de azot (Bednar și Bednar, 1978) care decurge conform reacțiilor:



Un alt exemplu de reacție cu preechilibru este reacția redox de oxidare a tiosulfatului de sodiu (Niac și Schonberger, 1979):



În acest caz trebuie considerate un număr de trei reacții chimice:

- [1] $A \rightarrow B$ constanta de viteză k_1 , ordinul de reacție $n=1$
- [2] $B \rightarrow A$ constanta de viteză k_2 , ordinul de reacție $n=1$
- [3] $B \rightarrow C$ constanta de viteză k_3 , ordinul de reacție $n=1$

La momentul inițial $t=0$: $C_A=C_{A0}$, $C_B=C_{B0}=0$ și $C_C=C_{C0}=0$

La un moment $t=t$ concentrațiile speciilor implicate sunt: C_A , C_B și C_C

Conform stoechiometriei reacțiilor, pe parcursul evoluției sistemului chimic are loc conservarea numărului de moli. Presupunând invariația volumului sistemului de reacție, putem considera următoarea egalitate:

$$C_{A0} + C_{B0} + C_{C0} = C_A + C_B + C_C$$

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C$$

Considerăm reacțiile chimice decuplate:

- Prima reacție $A \rightarrow B$ este ireversibilă de ordinul 1. Viteza de reacție este dată de relația:

$$v_1 = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A$$

- A doua reacție este ireversibilă de ordinul 1. Viteza de reacție este dată de relația similară:

$$v_2 = -\frac{dC_B}{dt} = k_2 \cdot C_B$$

- A treia reacție este ireversibilă de ordinul 1. Viteza de reacție este dată de relația similară:

$$v_3 = -\frac{dC_B}{dt} = k_3 \cdot C_B = \frac{dC_C}{dt}$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_B = concentrația intermediarului B ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_C = concentrația produsului de reacție C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k_1 = constanta de viteză pentru prima reacție de ordinul unu (min^{-1})

k_2 = constanta de viteză pentru a doua reacție de ordinul unu (min^{-1})

k_3 = constanta de viteză pentru a treia reacție de ordinul unu (min^{-1})

În cazul reactantului A, concentrația acestuia este dată atât de consumarea lui în reacția 1 cât și de formarea lui în reacția 2. Variația concentrației lui A în timp este dată de ecuația diferențială:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B$$

În cazul speciei chimice B, concentrația acestuia depinde de formarea lui în reacția 1 cât și de consumarea lui în reacțiile 2 și 3:

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_2 \cdot C_B + k_3 \cdot C_B - k_1 \cdot C_A$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = (k_2 + k_3) \cdot C_B - k_1 \cdot C_A$$

Produsul de reacție C se formează numai în reacția 3:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_3 \cdot C_B$$

Încercăm să stabilim variația concentrației lui B care este corelată cu concentrațiile celorlalte specii prezente A și C. Ecuația de variație a concentrației lui B în timp este o ecuație diferențială de

ordinul 1 neomogenă deoarece atât concentrația lui A cât și concentrația lui B suferă modificări în timp.

$$\boxed{-\frac{dC_B(t)}{dt} = (k_2 + k_3) \cdot C_B(t) - k_1 \cdot C_A(t)} \quad [1]$$

Această ecuație se poate rezolva prin metoda variației constantei. Această metodă constă în parcurgerea următorilor pași:

1) Considerăm partea omogenă a ecuației și determinăm soluția acesteia:

$$\boxed{-\frac{dC_B}{dt} = (k_2 + k_3) \cdot C_B}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -(k_2 + k_3) \cdot C_B$$

$$\ln \frac{C_B}{C_{B0}} = -(k_2 + k_3) \cdot t$$

$$\boxed{C_B = C_{B0} \cdot e^{-(k_2+k_3)t}}$$

2) Considerăm în această soluție faptul că C_{B0} suferă o variație în timp, adică reprezintă o constantă variabilă în timp de tipul:

$$C_{B0} = C_{B0}(t) = P(t)$$

$$\boxed{C_B = P(t) \cdot e^{-(k_2+k_3)t}} \quad [2]$$

3) Calculăm derivata variației concentrației compusului intermediar B în timp:

$$\frac{dAB}{dt} = A \frac{dB}{dt} + B \frac{dA}{dt}$$

$$\boxed{\frac{dC_B}{dt} = \frac{dP(t)}{dt} \cdot e^{-(k_2+k_3)t} - (k_2 + k_3) \cdot e^{-(k_2+k_3)t} \cdot P(t)} \quad [3]$$

Considerând cinetica reacțiilor reversibile de ordinul 1, putem scrie variația concentrației reactantului A în timp sub următoarea formă:

$$\boxed{C_A = \frac{k_2 \cdot C_{A0}}{k_1 + k_2} \cdot \left[1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot e^{-(k_1+k_2)t} \right]} \quad [4]$$

4) Înlocuind [2], [3] și [4] în [1] obținem:

$$-e^{-(k_2+k_3)t} \cdot \frac{dP(t)}{dt} + (k_2 + k_3) \cdot e^{-(k_2+k_3)t} \cdot P(t) = (k_2 + k_3) \cdot P(t) \cdot e^{-(k_2+k_3)t} - \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{k_1 + k_2} \cdot \left[1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot e^{-(k_1+k_2)t} \right]$$

$$e^{-(k_2+k_3)t} \cdot \frac{dP(t)}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{k_1 + k_2} \cdot \left[1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot e^{-(k_1+k_2)t} \right]$$

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{k_1 + k_2} \cdot \left[e^{(k_2+k_3)t} + \frac{k_1}{k_2} \cdot e^{(k_2+k_3)t-(k_1+k_2)t} \right]$$

$$\boxed{\frac{dP(t)}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{k_1 + k_2} \cdot \left[e^{(k_2+k_3)t} + \frac{k_1}{k_2} \cdot e^{(k_3-k_1)t} \right]}$$

$$dP = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{k_1 + k_2} \cdot \left[e^{(k_2+k_3)t} + \frac{k_1}{k_2} \cdot e^{(k_3-k_1)t} \right] dt$$

Rezolvăm această ecuație diferențială omogenă de ordinul unu și obținem:

$$P(t) = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{k_1 + k_2} \int_0^t e^{(k_2+k_3)t} dt + \frac{k_1^2 \cdot C_{A0}}{k_1 + k_2} \int_0^t e^{(k_3-k_1)t} dt$$

$$P(t) = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{(k_1 + k_2) \cdot (k_2 + k_3)} \cdot e^{(k_2+k_3)t} \Big|_0^t + \frac{k_1^2 \cdot C_{A0}}{(k_1 + k_2) \cdot (k_3 - k_1)} \cdot e^{(k_3-k_1)t} \Big|_0^t$$

$$\boxed{P(t) = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{(k_1 + k_2) \cdot (k_2 + k_3)} \cdot [e^{(k_2+k_3)t} - 1] + \frac{k_1^2 \cdot C_{A0}}{(k_1 + k_2) \cdot (k_3 - k_1)} \cdot [e^{(k_3-k_1)t} - 1]}$$

Înlocuim formula de calcul a lui P(t) în relația:

$$C_B = P(t) \cdot e^{-(k_2+k_3)t}$$

și se obține profilul de variație a speciei intermediare B în funcție de timp:

$$C_B = e^{-(k_2+k_3)t} \cdot \left\{ \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{(k_1 + k_2) \cdot (k_2 + k_3)} \cdot [e^{(k_2+k_3)t} - 1] + \frac{k_1^2 \cdot C_{A0}}{(k_1 + k_2) \cdot (k_3 - k_1)} \cdot [e^{(k_3-k_1)t} - 1] \right\}$$

Prin rearanjarea termenilor se ajunge la forma:

$$C_B = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{(k_1 + k_2) \cdot (k_2 + k_3)} + \frac{k_1^2 \cdot C_{A0}}{(k_1 + k_2) \cdot (k_3 - k_1)} \cdot e^{-(k_1 + k_2)t} - \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_{A0}}{(k_2 + k_3) \cdot (k_3 - k_1)} \cdot e^{-(k_2 + k_3)t}$$

Se observa faptul că la $t=0$ se obține $C_B=0$.

Considerăm următoarele notații:

$$w_1 = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{(k_1 + k_2) \cdot (k_2 + k_3)}$$

$$w_2 = \frac{k_1^2 \cdot C_{A0}}{(k_1 + k_2) \cdot (k_3 - k_1)}$$

$$w_3 = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_{A0}}{(k_2 + k_3) \cdot (k_3 - k_1)}$$

$$s_1 = -(k_1 + k_2)$$

$$s_2 = -(k_2 + k_3)$$

Cu aceste notații variația concentrației speciei B în timp poate fi scrisă sub forma:

$$C_B = w_1 + w_2 \cdot e^{s_1 t} - w_3 \cdot e^{s_2 t}$$

Profilul de variație a produsului final de reacție C se poate obține considerând relația:

$$v_3 = -\frac{dC_B}{dt} = k_3 \cdot C_B = \frac{dC_C}{dt}$$

Se obține:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_3 \cdot C_B$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_3 \cdot (w_1 + w_2 \cdot e^{s_1 t} - w_3 \cdot e^{s_2 t})$$

$$dC_C = (k_3 \cdot w_1 + k_3 \cdot w_2 \cdot e^{s_1 t} - k_3 \cdot w_3 \cdot e^{s_2 t}) dt$$

Integrând între limitele $t=0$, C_C și $t=t$, C_{C0} obținem:

$$C_C = k_3 \cdot w_1 \cdot t \Big|_0^t + \frac{k_3 \cdot w_2}{s_1} \cdot e^{s_1 \cdot t} \Big|_0^t - \frac{k_3 \cdot w_3}{s_2} \cdot e^{s_2 \cdot t} \Big|_0^t$$

Profilul variației concentrației produsului de reacție C în timp poate fi scris sub forma:

$$C_C = \left[\frac{k_3 \cdot w_3}{s_2} - \frac{k_3 \cdot w_2}{s_1} \right] + k_3 \cdot w_1 \cdot t + \frac{k_3 \cdot w_2}{s_1} \cdot e^{s_1 \cdot t} - \frac{k_3 \cdot w_3}{s_2} \cdot e^{s_2 \cdot t} = T_2 + T_1 \cdot t + T_3 \cdot e^{s_1 \cdot t} - T_4 \cdot e^{s_2 \cdot t}$$

Profilul variației concentrației reactantului A în timp se poate obține în baza ecuației de bilanț:

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C$$

$$C_A = C_{A0} - C_B - C_C$$

Modelarea matematică a reacțiilor cu preechilibru de ordin unu

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “3.4 Reacții cu preechilibru”, în worksheetul verde “1 preechilibru 1-1-1” se realizează modelarea matematică a reacțiilor cu preechilibru de ordinul unu. În pozițiile G6, G7 și G8 se introduc valorile constantelor de viteză k iar în poziția G9 se introduce valoarea concentrației inițiale a reactantului A (mol/L). Profilele de variație în timp ale concentrațiilor speciilor chimice implicate sunt trasate în diagrama prezentată în zona coloanelor I-S.

În cazul reacțiilor cu preechilibru de ordinul 1, profilul de variație a concentrației reactantului în timp depinde de valoarea concentrației inițiale și de valorile constantelor de viteză:

$$C_B = w_1 + w_2 \cdot e^{s_1 \cdot t} - w_3 \cdot e^{s_2 \cdot t}$$

$$C_C = \left[\frac{k_3 \cdot w_3}{s_2} - \frac{k_3 \cdot w_2}{s_1} \right] + k_3 \cdot w_1 \cdot t + \frac{k_3 \cdot w_2}{s_1} \cdot e^{s_1 \cdot t} - \frac{k_3 \cdot w_3}{s_2} \cdot e^{s_2 \cdot t} = T_2 + T_1 \cdot t + T_3 \cdot e^{s_1 \cdot t} - T_4 \cdot e^{s_2 \cdot t}$$

$$C_A = C_{A0} - C_B - C_C$$

În figura 3.4.1.1. se prezintă variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și produșilor B și C pentru cazul particular în care $n_1=1$; $n_2=1$; $C_{A0}=2$ mol/L; $k_1=0.080$ min⁻¹; $k_2=0.028$ min⁻¹ și $k_3=0.058$ min⁻¹. În modelarea matematică am considerat variațiile simultane ale constantelor de viteză pe domeniile $k_1=0.08$ min⁻¹; $k_2 \in [0.02-0.04$ min⁻¹] și $k_3 \in [0.05-0.07$ min⁻¹] (figura 3.4.1.2.). În figurile 3.1.1.3. - 3.1.1.5. se prezintă variațiile corespunzătoare ale speciilor chimice implicate.

Figura nr. 3.4.1.1. Cinetica reacțiilor cu preechilibru de ordinul unu
 $n_1=1; n_2=1; n_3=1$ ($C_{A0}=2 \text{ mol/L}; k_1=0.080 \text{ min}^{-1}; k_2=0.028 \text{ min}^{-1}; k_3=0.058 \text{ min}^{-1}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, k_3, t)$.

Variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și produșilor de reacție B și C.

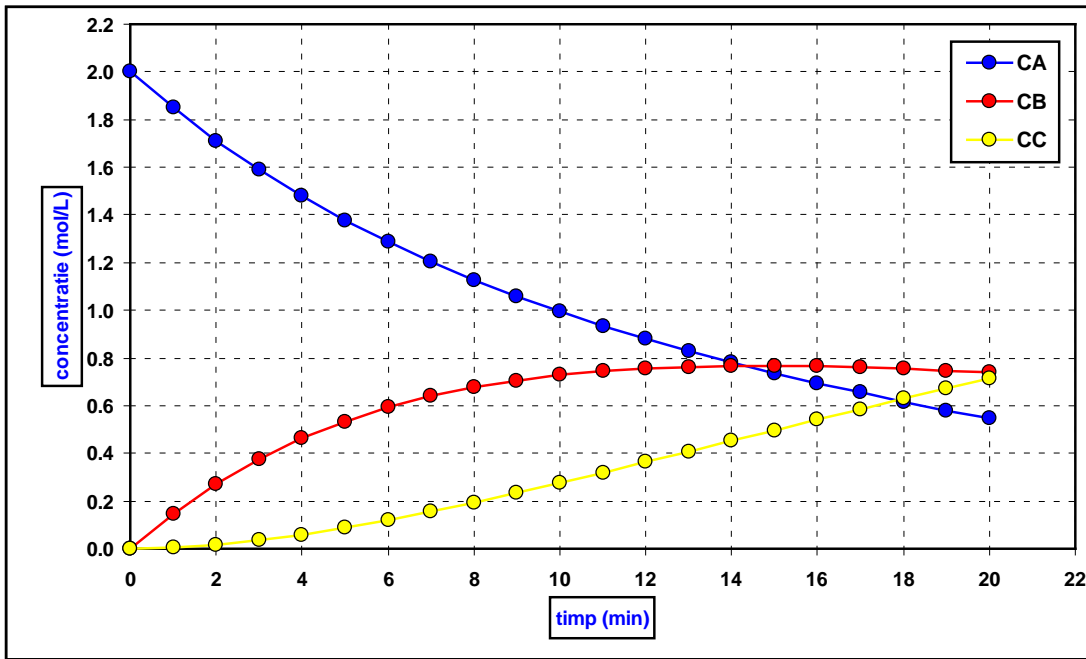


Figura nr. 3.4.1.2. Cinetica reacțiilor cu preechilibru de ordinul unu
 $n_1=1; n_2=1; n_3=1$ ($C_{A0}=2 \text{ mol/L}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, k_3, t)$.

Variația constantelor de viteză pe domeniile

$k_1=0.08 \text{ min}^{-1}; k_2 \in [0.02-0.04 \text{ min}^{-1}]$ și $k_3 \in [0.05-0.07 \text{ min}^{-1}]$.

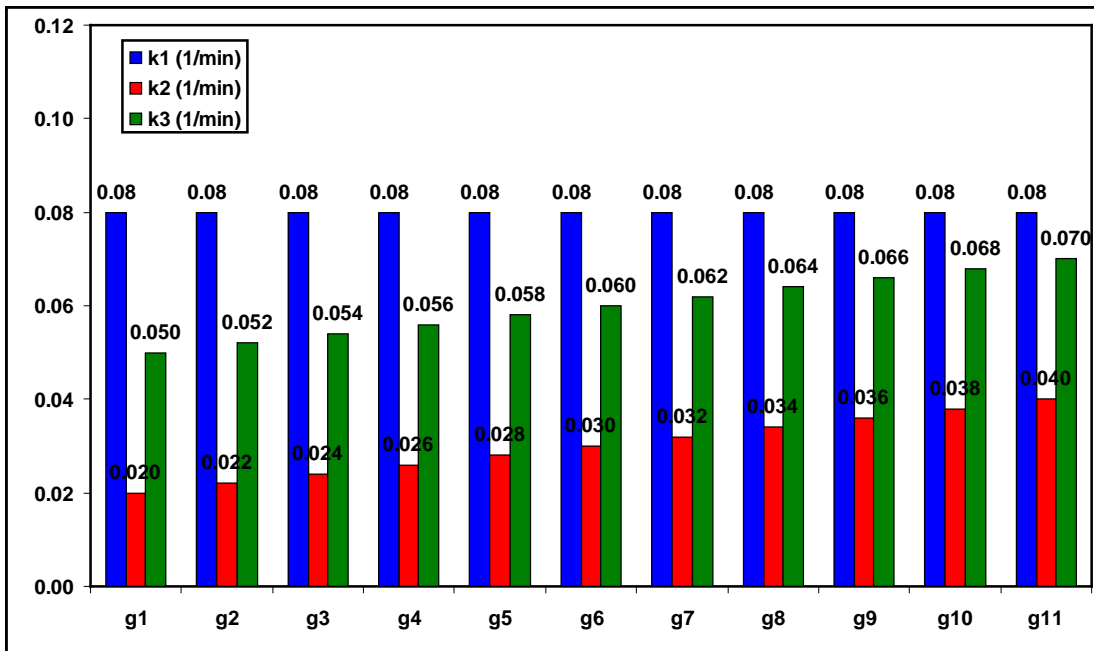


Figura nr. 3.4.1.3. Cinetica reacțiilor cu preechilibru de ordinul unu
 $n_1=1$; $n_2=1$; $n_3=1$ ($C_{A0}=2$ mol/L).
 Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.4.1.2.

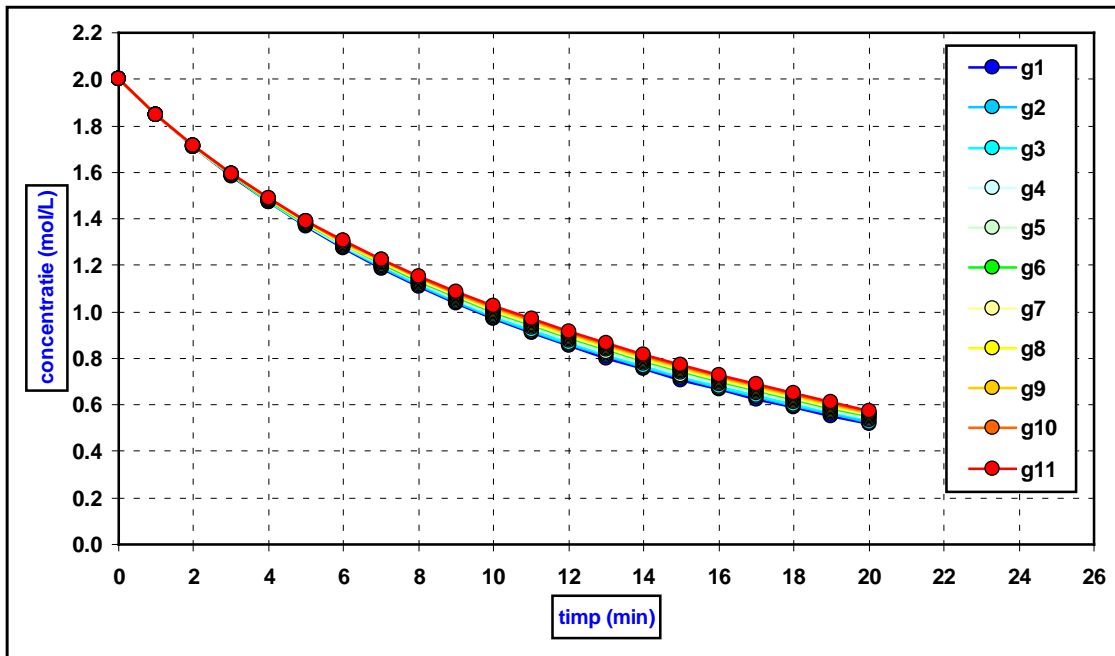


Figura nr. 3.4.1.4. Cinetica reacțiilor cu preechilibru de ordinul unu
 $n_1=1$; $n_2=1$; $n_3=1$ ($C_{A0}=2$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului intermediar de reacție B în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.4.1.2.

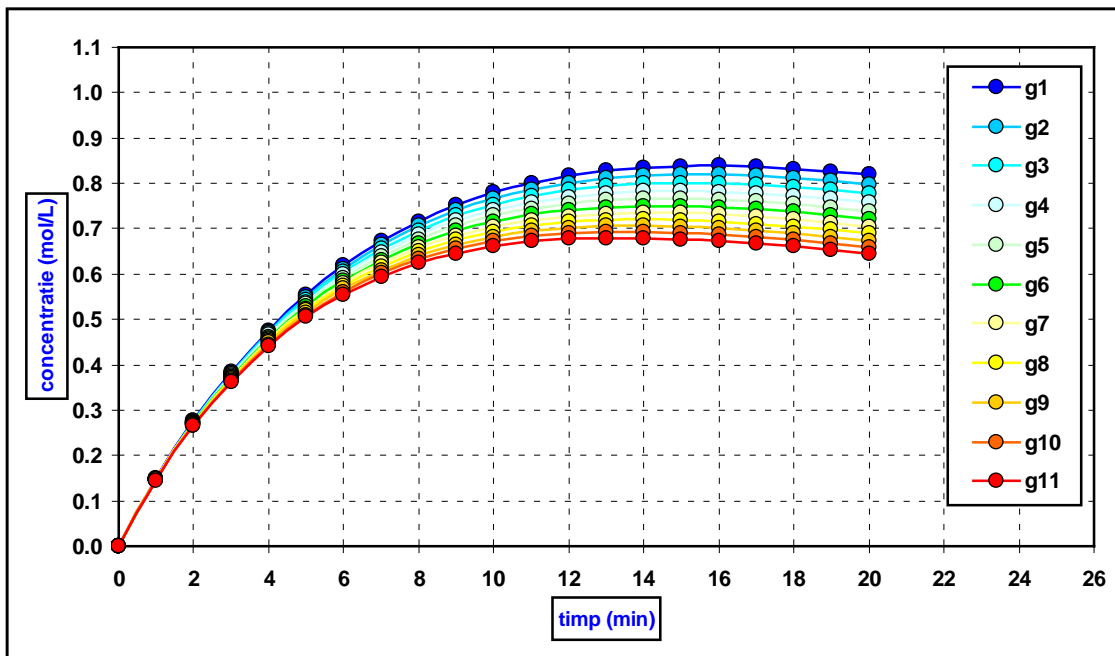
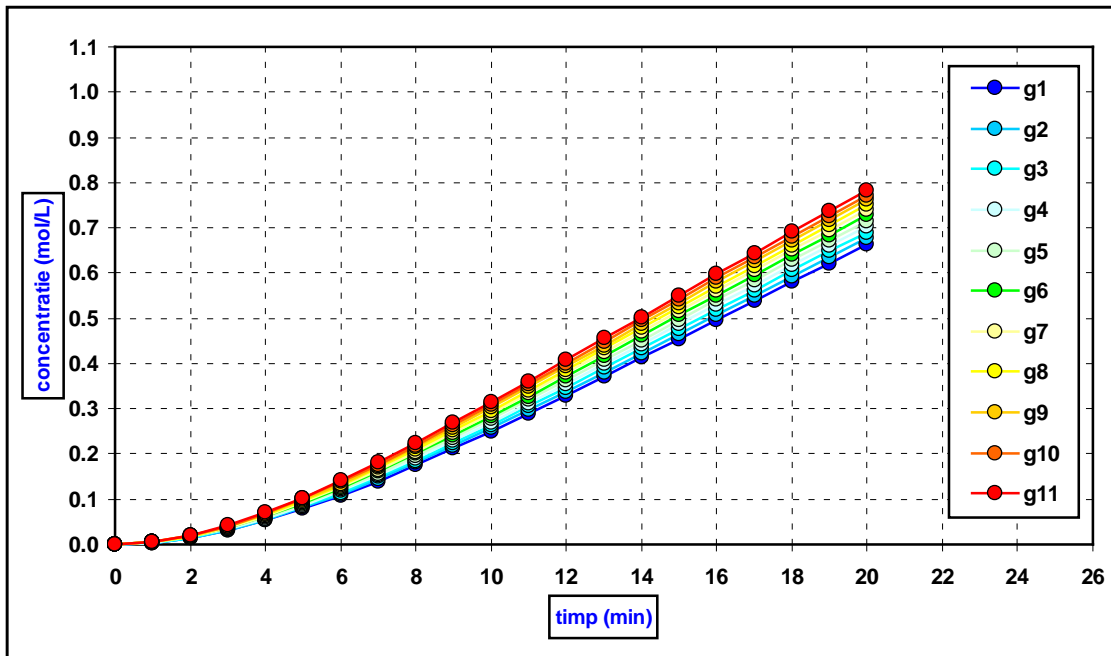
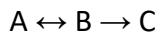


Figura nr. 3.4.1.5. Cinetica reacțiilor cu preechilibru de ordinul unu
 $n_1=1$; $n_2=1$; $n_3=1$ ($C_{A0}=2$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție C în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.4.1.2.



3.4.2. Cinetica reacțiilor cu preechilibru de ordin n_1 , n_2 și n_3



Procesul poate fi descompus într-un număr de trei reacții chimice:

- [1] $A \rightarrow B$ constanta de viteză k_1 , ordinul de reacție n_1
- [2] $B \rightarrow A$ constanta de viteză k_2 , ordinul de reacție n_2
- [3] $B \rightarrow C$ constanta de viteză k_3 , ordinul de reacție n_3

La momentul inițial $t=0$: $C_A=C_{A0}$, $C_B=C_{B0}=0$ și $C_C=C_{C0}=0$

La un moment $t=t$, concentrațiile speciilor implicate sunt: C_A , C_B și C_C

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C$$

Considerăm reacțiile chimice decuplate:

- Prima reacție $A \rightarrow B$ este ireversibilă de ordinul n_1 . Viteza de reacție este dată de relația:

$$v_1 = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A^{n_1}$$

- A doua reacție $B \rightarrow A$ este ireversibilă de ordinul n_2 . Viteza de reacție este dată de relația:

$$v_2 = -\frac{dC_B}{dt} = k_2 \cdot C_B^{n_2}$$

- A treia reacție $B \rightarrow C$ este ireversibilă de ordinul n_3 . Viteza de reacție este dată de relația:

$$v_3 = -\frac{dC_B}{dt} = k_3 \cdot C_B^{n_3} = \frac{dC_C}{dt}$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_B = concentrația intermediarului B ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_C = concentrația produsului de reacție C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k_1 = constanta de viteză pentru prima reacție de ordinul n_1 ($\text{L}^{n_1-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n_1}$)

k_2 = constanta de viteză pentru a doua reacție de ordinul n_2 ($\text{L}^{n_2-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n_2}$)

k_3 = constanta de viteză pentru a treia reacție de ordinul n_3 ($\text{L}^{n_3-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n_3}$)

În cazul reactantului A, concentrația acestuia este dată atât de consumarea lui în reacția 1 cât și de formarea lui în reacția 2. Variația concentrației lui A în timp este dată de ecuația diferențială:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A^{n_1} - k_2 \cdot C_B^{n_2}$$

În cazul speciei chimice B, concentrația acestuia depinde de formarea lui în reacția 1 cât și de consumarea lui în reacțiile 2 și 3:

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_2 \cdot C_B^{n_2} + k_3 \cdot C_B^{n_3} - k_1 \cdot C_A^{n_1}$$

Produsul de reacție C se formează numai în reacția 3:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_3 \cdot C_B^{n_3}$$

Considerăm următorul sistem de ecuații diferențiale:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot C_B^{n_2} - k_1 \cdot C_A^{n_1} \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A^{n_1} - k_2 \cdot C_B^{n_2} - k_3 \cdot C_B^{n_3} \end{cases}$$

În cadrul acestor ecuații atât concentrația reactantului A cât și concentrația produsului intermediar B suferă variații în timp. Profilele de variație ale concentrațiilor acestor două specii pot fi aproximare prin metoda Runge Kutta (RK4).

Algoritmul de calcul este următorul:

$$C_A = X \quad X_0 = C_{A0} \quad f(t, X, Y) = k_2 \cdot C_B^{n_2} - k_1 \cdot C_A^{n_1} = k_2 \cdot Y^{n_2} - k_1 \cdot X^{n_1}$$

$$C_B = Y \quad Y_0 = C_{B0} = 0 \quad g(t, X, Y) = k_1 \cdot C_A^{n_1} - k_2 \cdot C_B^{n_2} - k_3 \cdot C_B^{n_3} = k_1 \cdot X^{n_1} - k_2 \cdot Y^{n_2} - k_3 \cdot Y^{n_3}$$

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = f(t, X, Y) = k_2 \cdot Y^{n_2} - k_1 \cdot X^{n_1} \\ \frac{dY}{dt} = g(t, X, Y) = k_1 \cdot X^{n_1} - k_2 \cdot Y^{n_2} - k_3 \cdot Y^{n_3} \end{cases}$$

Soluțiile sistemului de ecuații diferențiale sunt date de relațiile:

$$X_{(n+1)} = X_{(n)} + \frac{h}{6} \cdot [K_1 + 2 \cdot K_2 + 2 \cdot K_3 + K_4]$$

$$Y_{(n+1)} = Y_{(n)} + \frac{h}{6} \cdot [M_1 + 2 \cdot M_2 + 2 \cdot M_3 + M_4]$$

unde:

$$K_1 = f(t_n, X_n, Y_n) = k_2 \cdot Y_n^{n_2} - k_1 \cdot X_n^{n_1}$$

$$M_1 = g(t_n, X_n, Y_n) = k_1 \cdot X_n^{n_1} - k_2 \cdot Y_n^{n_2} - k_3 \cdot Y_n^{n_3}$$

$$K_2 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, X_n + \frac{h}{2} \cdot K_1, Y_n + \frac{h}{2} \cdot M_1\right)$$

$$M_2 = g\left(t_n + \frac{h}{2}, X_n + \frac{h}{2} \cdot K_1, Y_n + \frac{h}{2} \cdot M_1\right)$$

$$K_3 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, X_n + \frac{h}{2} \cdot K_2, Y_n + \frac{h}{2} \cdot M_2\right)$$

$$M_3 = g\left(t_n + \frac{h}{2}, X_n + \frac{h}{2} \cdot K_2, Y_n + \frac{h}{2} \cdot M_2\right)$$

$$K_4 = f(t_n+h, X_n + h \cdot K_3, Y_n + h \cdot M_3)$$

$$M_4 = g(t_n+h, X_n + h \cdot K_3, Y_n + h \cdot M_3)$$

Profilele de variație în timp ale concentrațiilor compusilor A și B se obțin în baza aproximării RK4 iar profilul de variație a concentrației compusului final C se obține în baza bilanțului numărului de moli (a concentrațiilor).

Modelarea matematică a reacțiilor cu preechilibru

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “3.4 Reacții cu preechilibru”, în worksheetul galben “2 preechilibru n1-n2-n3(RK)” se realizează modelarea matematică a reacțiilor cu preechilibru. În pozițiile AR4, AR5 și AR6 se introduc valorile constantelor de viteză k iar în poziția AR3 se introduce valoarea concentrației inițiale a reactantului A (mol/L). În pozițiile AR7, AR8 și AR9 se introduc ordinele de reacție. Profilele de variație în timp ale concentrațiilor speciilor chimice implicate sunt trasate în diagrama prezentată în zona coloanelor AU-BC.

În cazul reacțiilor cu preechilibru, profilul de variație a concentrației reactantului în timp depinde de valoarea concentrației inițiale, de valorile ordinilor de reacție și de valorile constantelor de viteză.

Stabilirea profilelor de variație ale speciilor A, B și C se pot realiza prin aproximarea numerică Runge-Kutta (RK4) a sistemului de ecuații diferențiale:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot C_B^{n_2} - k_1 \cdot C_A^{n_1} \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A^{n_1} - k_2 \cdot C_B^{n_2} - k_3 \cdot C_B^{n_3} \end{cases}$$

În figura 3.4.2.1. se prezintă variațiile în timp ale speciilor implicate pentru cazul particular în care $n_1=2$; $n_2=1$; $n_3=2$; $C_{A0}=1$ mol/L; $k_1=1.2$ Lⁿ⁻¹·min⁻¹·mol¹⁻ⁿ; $k_2=1.1$ Lⁿ⁻¹·min⁻¹·mol¹⁻ⁿ; $k_3=0.4$ Lⁿ⁻¹·min⁻¹·mol¹⁻ⁿ. În modelarea matematică am considerat variațiile simultane ale constantelor de viteză pe domeniile $k_1=1.2$ Lⁿ⁻¹·min⁻¹·mol¹⁻ⁿ; $k_2 \in [0.1-1.1$ Lⁿ⁻¹·min⁻¹·mol¹⁻ⁿ] și $k_3 \in [1.4-0.4$ Lⁿ⁻¹·min⁻¹·mol¹⁻ⁿ] (figura 3.4.2.2.). În figurile 3.4.2.3. - 3.4.2.5. se prezintă variațiile corespunzătoare ale speciilor implicate în timp.

Figura nr. 3.4.2.1. Cinetica reacțiilor cu preechilibru de ordinul n
 $n_1=n_1; n_2=n_2; n_3=n_3$ ($C_{A0}=1$ mol/L; $k_1=1.2$ L $^{n-1}$ ·min $^{-1}$ ·mol $^{1-n}$; $k_2=1.1$ L $^{n-1}$ ·min $^{-1}$ ·mol $^{1-n}$;
 $k_3=0.4$ L $^{n-1}$ ·min $^{-1}$ ·mol $^{1-n}$; $n_1=2; n_2=1; n_3=2$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, k_3, n_1, n_2, n_3, t)$.

Variațiile în timp ale concentrațiilor reactantului A și produșilor de reacție B și C.

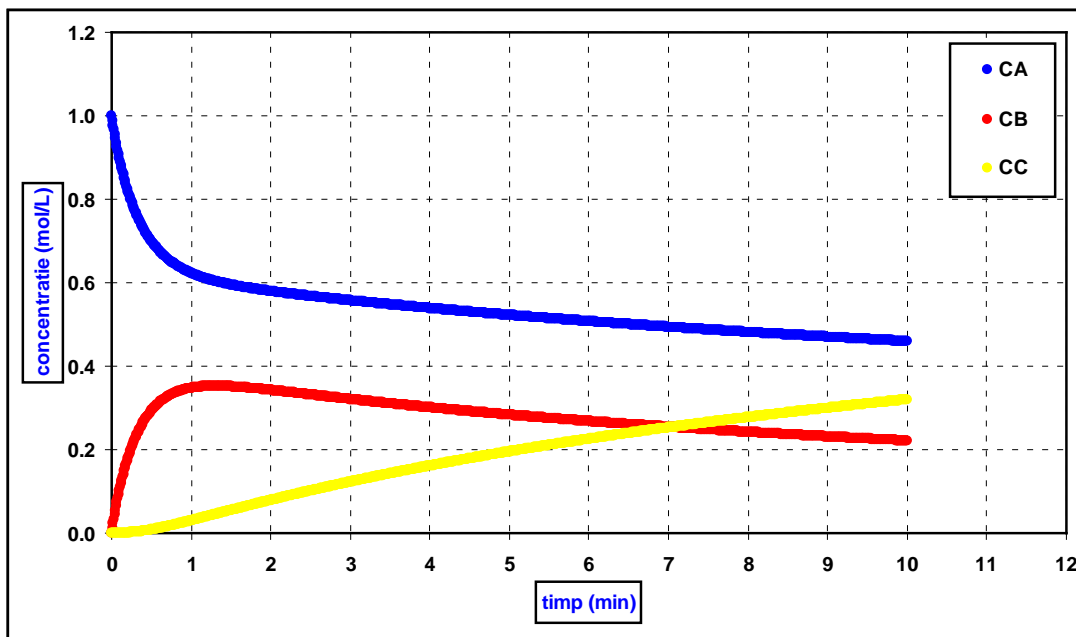


Figura nr. 3.4.2.2. Cinetica reacțiilor cu preechilibru de ordinul n

$n_1=n_1; n_2=n_2; n_3=n_3$ ($C_{A0}=1$ mol/L).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, k_1, k_2, k_3, n_1, n_2, n_3, t)$.

Variația constantelor de viteză pe domeniile $k_1=1.2$ L $^{n-1}$ ·min $^{-1}$ ·mol $^{1-n}$; $k_2 \in [0.1-1.1$ L $^{n-1}$ ·min $^{-1}$ ·mol $^{1-n}$] și $k_3 \in [1.4-0.4$ L $^{n-1}$ ·min $^{-1}$ ·mol $^{1-n}$].

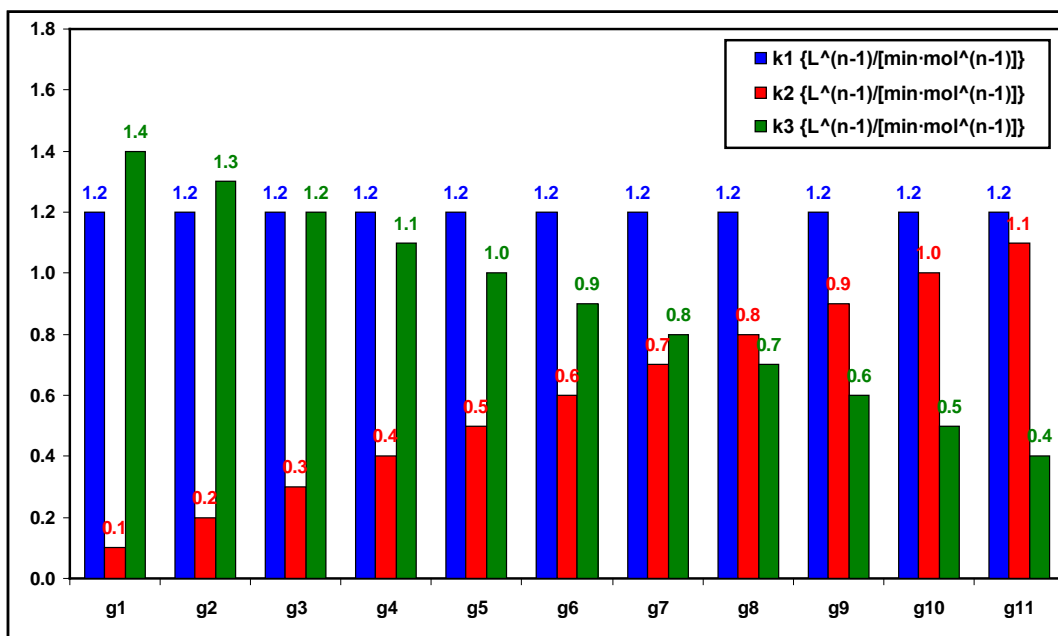


Figura nr. 3.4.2.3. Cinetica reacțiilor cu preechilibru de ordinul unu
 $n_1=n_1; n_2=n_2; n_3=n_3$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.4.2.2.

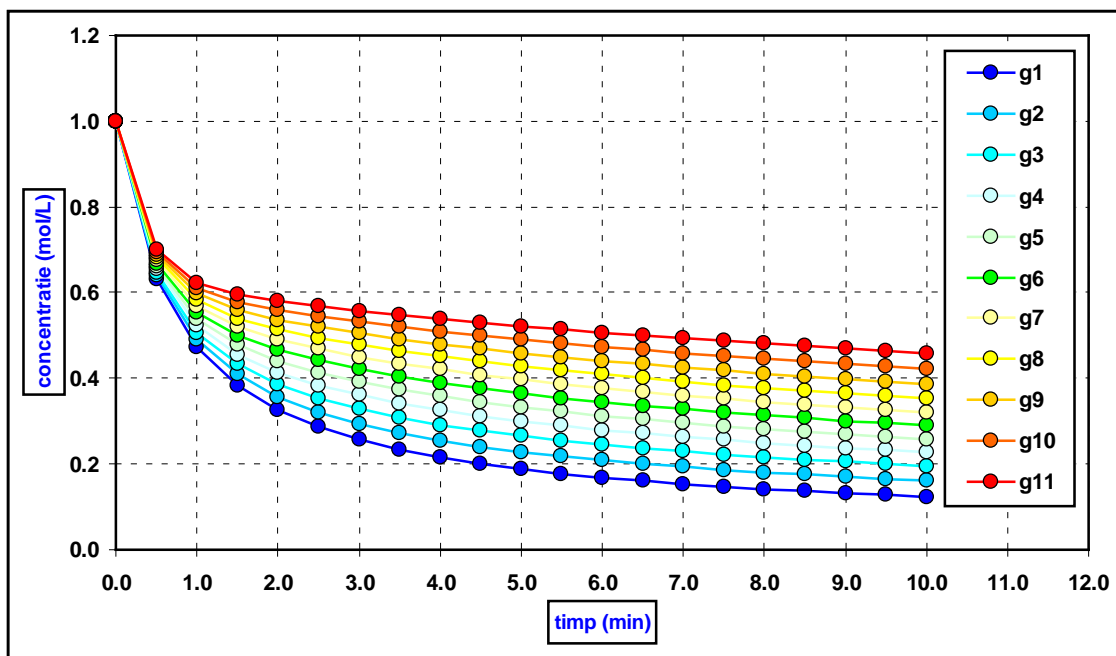


Figura nr. 3.4.2.4. Cinetica reacțiilor cu preechilibru de ordinul unu
 $n_1=n_1; n_2=n_2; n_3=n_3$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului intermediar de reacție B în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.4.2.2.

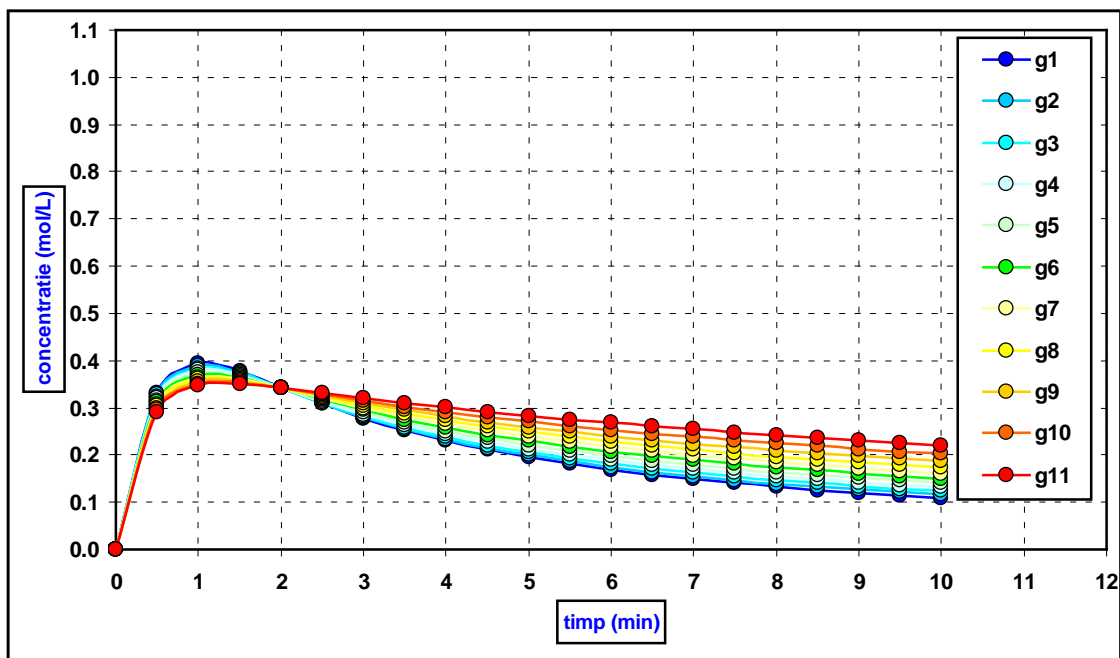
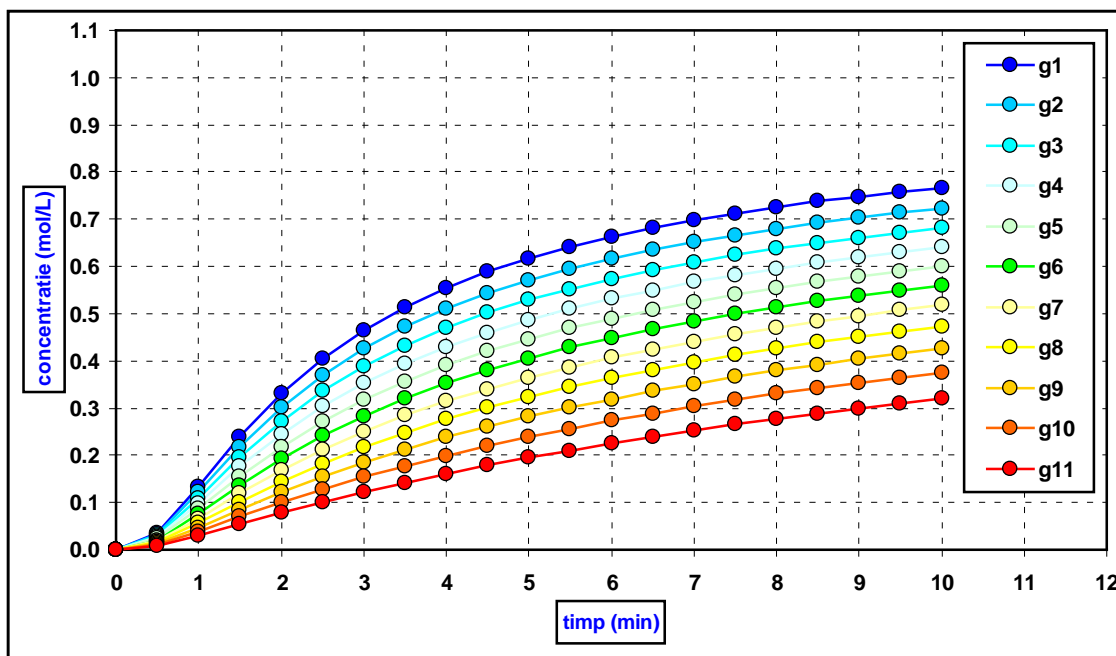


Figura nr. 3.4.2.5. Cinetica reacțiilor cu preechilibru de ordinul unu
 $n_1=n_1; n_2=n_2; n_3=n_3$ ($C_{A0}=1$ mol/L).
 Variațiile concentrației produsului de reacție C în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.4.2.2.



3.5. Cinetica reacțiilor bimoleculare de ordin 2

Reprezentarea generală a ecuației:



Considerăm cazul în care unul dintre reactanți este în exces stoichiometric față de celalalt. Considerăm că $C_{A0} < C_{B0}$ adică reactantul A este limitativ iar reactantul B este în exces.

$$t = 0 \quad C_A = C_{A0} \quad C_B = C_{B0}$$

$$t = t \quad C_A = C_A \quad C_B = C_B$$

Excesul reactantului B este:

$$E_B = C_{B0} - C_{A0}$$

Numărul de moli de reactanți A și B care se combină în reacția chimică sunt egali:

$$\Delta C_A = C_{A0} - C_A = C_{B0} - C_B = \Delta C_B$$

$$C_{A0} - C_A = C_{B0} - C_B$$

$$C_B = C_{B0} - C_{A0} + C_A = E_B + C_A$$

Viteza de reacție este dată de următoarea relație:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B = k \cdot C_A \cdot (E_B + C_A)$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_B = concentrația reactantului B ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_C = concentrația produsului de reacție C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_D = concentrația produsului de reacție D ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

C_{B0} = concentrația inițială a reactantului B ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

E_B = excesul reactantului B ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

t = timpul (min)

k = constanta de viteză considerată de ordinul doi ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

Determinarea profilului de variație a reactantului A are la bază ecuația diferențială:

$$\boxed{-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \cdot (E_B + C_A)}$$

$$\frac{dC_A}{C_A \cdot (E_B + C_A)} = -k \cdot dt$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A \cdot (E_B + C_A)} = -k \cdot \int_0^t dt$$

Considerăm următoarea relație de descompunere:

$$\frac{1}{C_A \cdot (E_B + C_A)} = \frac{X}{C_A} - \frac{Y}{E_B + C_A}$$

Determinăm constantele X și Y:

$$X \cdot (E_B + C_A) - Y \cdot C_A = 1$$

$$X \cdot E_B + X \cdot C_A - Y \cdot C_A = 1$$

$$X \cdot E_B + X \cdot C_A \cdot (X - Y) = 1$$

$$X = Y = \frac{1}{E_B}$$

Deci relația de descompunere se poate scrie în forma:

$$\frac{1}{C_A \cdot (E_B + C_A)} = \frac{1}{E_B \cdot C_A} - \frac{1}{E_B \cdot (E_B + C_A)}$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{E_B \cdot C_A} - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{E_B \cdot (E_B + C_A)} = -k \cdot \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{E_B} \cdot \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{E_B \cdot C_A} - \frac{1}{E_B} \cdot \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{E_B + C_A} = -k \cdot \int_0^t dt$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{E_B \cdot C_A} - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{E_B + C_A} = -k \cdot E_B \cdot \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} - \ln \frac{C_A + E_B}{C_{A0} + E_B} = -k \cdot E_B \cdot t$$

$$\ln \frac{C_A \cdot (C_{A0} + E_B)}{C_{A0} \cdot (C_A + E_B)} = -k \cdot E_B \cdot t$$

$$\frac{C_A \cdot (C_{A0} + E_B)}{C_{A0} \cdot (C_A + E_B)} = e^{-k \cdot E_B \cdot t}$$

Se ajunge la forma finală a profilului de variație a concentrației reactantului A în timp:

$$C_A = \frac{C_{B0} - C_{A0}}{\frac{C_{B0}}{C_{A0}} \cdot e^{(C_{B0} - C_{A0}) \cdot k \cdot t} - 1}$$

$$C_A = \frac{E_B}{\frac{C_{B0}}{C_{A0}} \cdot e^{E_B \cdot k \cdot t} - 1}$$

Se observă faptul că la impunerea condiției $t = 0$ se obține $C_A = C_{A0}$

Timpul de înjumătățire a reactantului limitativ A se obține impunând condiția $t = t_{1/2}$ și condiția

$$C_A = \frac{1}{2} C_{A0} :$$

$$t = \frac{1}{k \cdot E_B} \ln \frac{C_A \cdot (C_{A0} + E_B)}{C_{A0} \cdot (C_A + E_B)}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot E_B} \ln \frac{C_A \cdot (C_{A0} + E_B)}{C_{A0} \cdot (C_A + E_B)} = \frac{1}{k \cdot E_B} \ln \frac{\frac{1}{2} C_{A0} \cdot (C_{A0} + E_B)}{C_{A0} \cdot (\frac{1}{2} C_{A0} + E_B)} = \frac{1}{k \cdot E_B} \ln \left(2 - \frac{C_{A0}}{C_{B0}} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot E_B} \ln \left(2 - \frac{C_{A0}}{C_{B0}} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot E_B} \ln \left(2 - \frac{C_{A0}}{C_{A0} + E_B} \right)$$

Timpul de înjumătățire depinde de excesul reactantului B față de reactantul A. Cu cât excesul reactantului B este mai mare cu atât timpul de înjumătățire al reactantului limitativ A este mai redus.

Modelarea matematică a reacțiilor bimoleculare de ordinul doi

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “3.5 Reacții bimoleculare”, în worksheetul verde “1 reacții bimoleculare” se realizează modelarea matematică a reacțiilor bimoleculare de ordinul doi. În pozițiile F6-F8 se introduc parametrii modelării: valoarea constantei de viteză, concentrația inițială a reactantului limitativ A și concentrația inițială a reactantului B. Profilele de variație în timp ale concentrațiilor speciilor chimice implicate sunt trasate în diagrama prezentată în zona coloanelor I-S.

În cazul reacțiilor bimoleculare în care unul dintre reactanți este în exces E_B , profilul de variație a concentrației reactantului în timp depinde de valoarea concentrației inițiale a reactantului limitativ, de excesul celui de-al doilea reactant, de valoarea ordinului de reacție și de valoarea constantei de viteză.

Stabilirea profilului de variație a reactantului limitativ A se face în baza relației:

$$C_A = \frac{E_B}{\frac{C_{B0}}{C_{A0}} \cdot e^{E_B \cdot k \cdot t} - 1}$$

În figura 3.5.1. se prezintă variațiile în timp ale speciilor implicate pentru cazul particular în care $C_{A0}=1$ mol/L; $C_{B0}=1.2$ mol/L; $k=0.2$ L·mol⁻¹·min⁻¹. În modelarea matematică am considerat variația

concentrației reactantului B pe domeniul $C_{B0} \in [1.0-3.0 \text{ mol/L}]$ (figura 3.5.2.). În figurile 3.5.3. - 3.5.5. se prezintă variațiile corespunzătoare ale speciilor implicate în timp.

Figura nr. 3.5.1. Cinetica reacțiilor bimoleculare de ordinul doi
 $(C_{A0}=1 \text{ mol/L}; C_{B0}=1.2 \text{ mol/L}; k=0.2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$.

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, C_{B0}, k, t)$.

Scăderea concentrației reactanților A și B și creșterea concentrațiilor produșilor de reacție C și D.

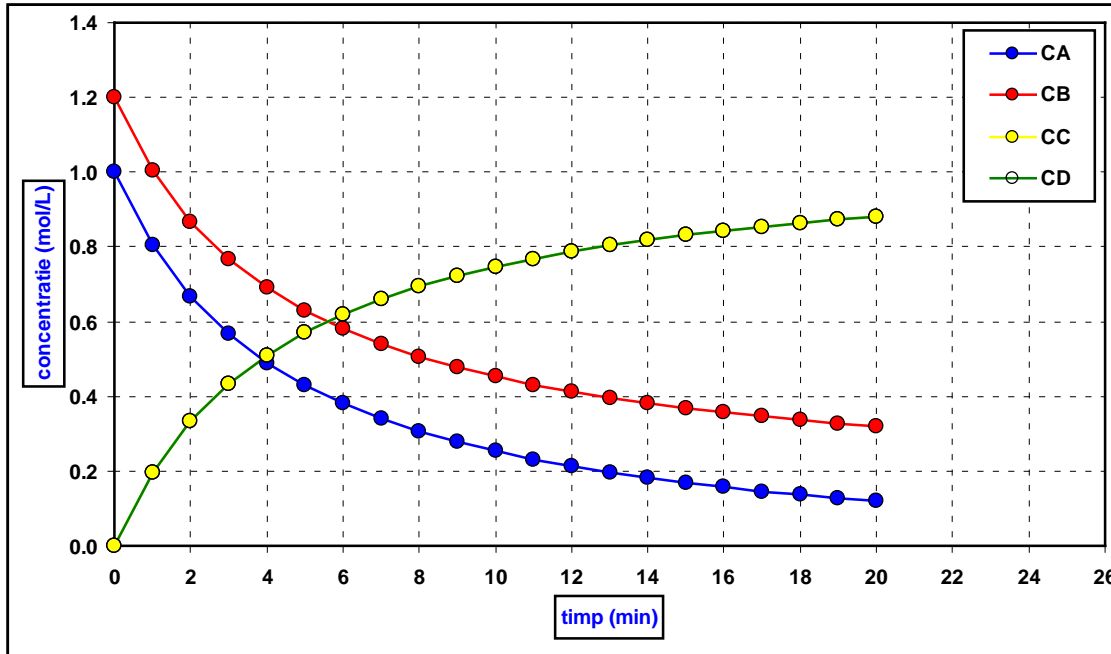


Figura nr. 3.5.2. Cinetica reacțiilor bimoleculare de ordinul doi
 $(C_{A0}=1 \text{ mol/L}; k=0.20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$.

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, C_{B0}, k, t)$.

Variația concentrației reactantului B pe domeniul $C_{B0} \in [1.0-3.0 \text{ mol/L}]$.

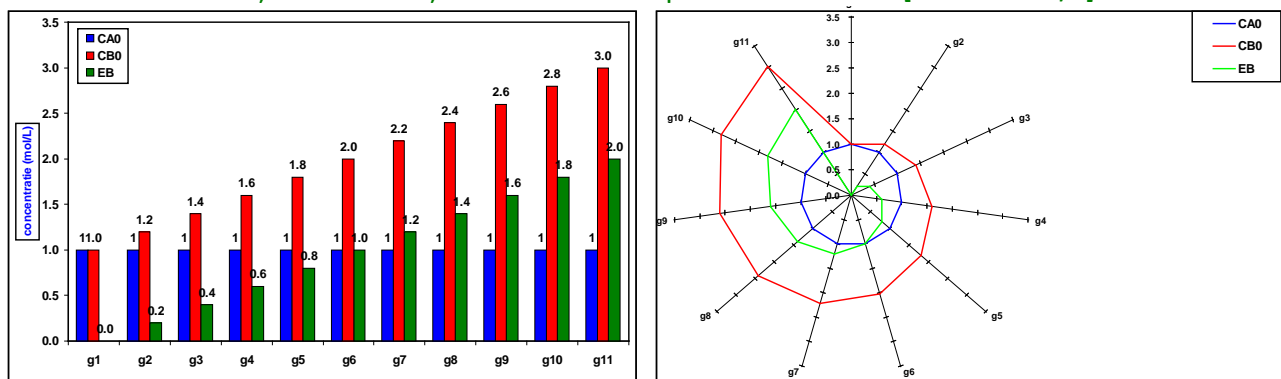


Figura nr. 3.5.3. Cinetica reacțiilor bimoleculare de ordinul doi
 ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k=0.2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.5.2.

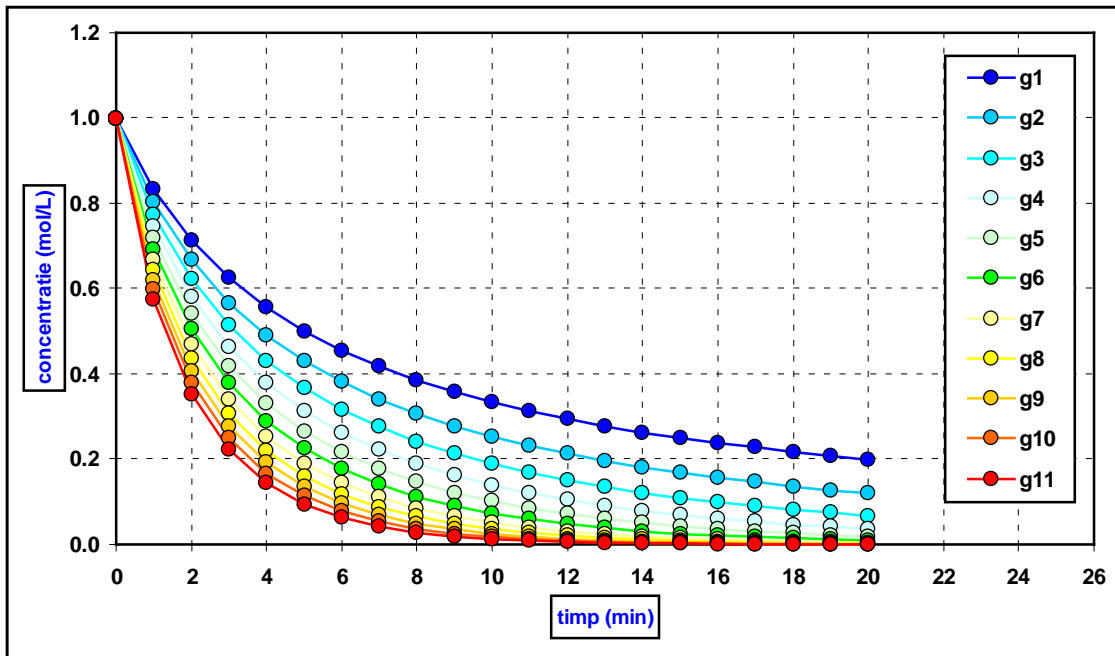


Figura nr. 3.5.4. Cinetica reacțiilor bimoleculare de ordinul doi
 ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k=0.2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Variațiile concentrației reactantului B în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.5.2.

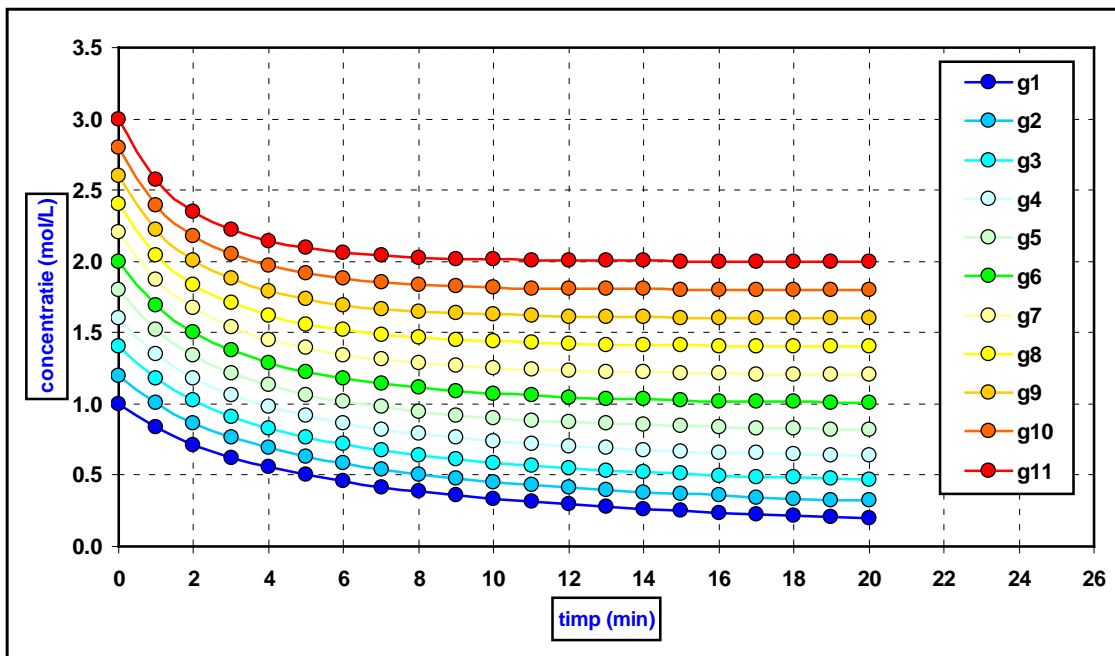
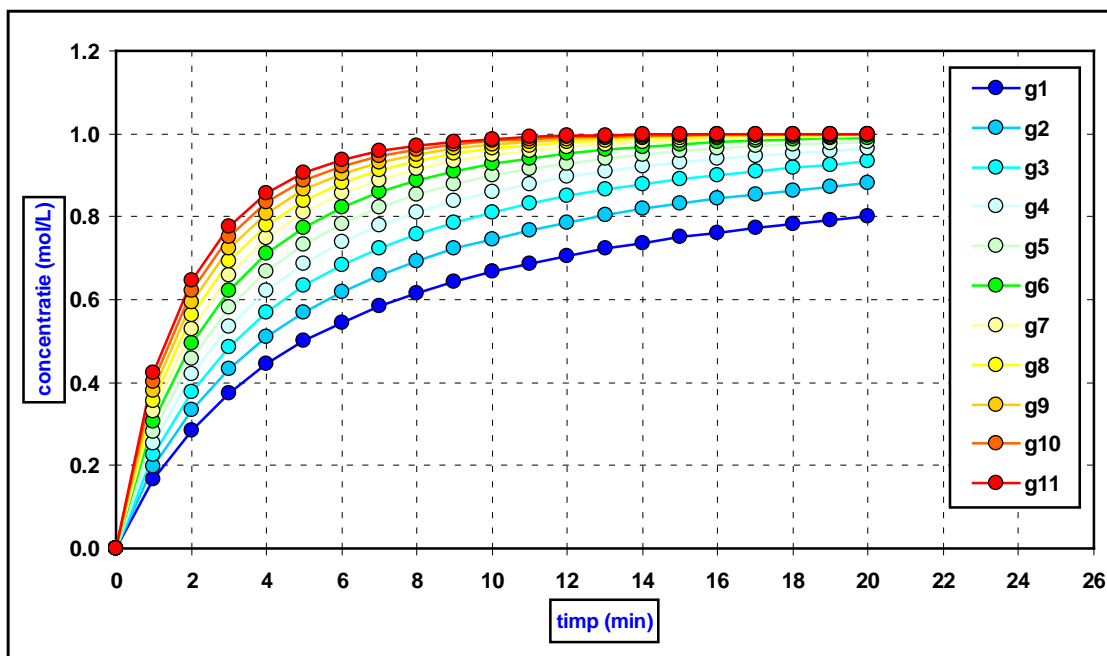
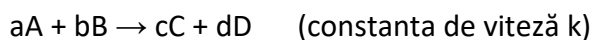


Figura nr. 3.5.5. Cinetica reacțiilor bimoleculare de ordinul doi
 ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k=0.2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).
 Variațiile concentrațiilor produților de reacție C și D în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.5.2.



3.6. Cazul general: reacții ireversibile cu doi reactanți

Considerăm cazul general al unei reacții chimice ireversibile cu doi reactanți:



Considerăm că reactantul A este limitativ iar reactantul B este în exces.

Determinăm concentrația reactantului B în raport stoichiometric față de concentrația inițială a reactantului A:

$$\begin{array}{l} a \text{ moli A} \quad \dots\dots\dots b \text{ moli B} \\ C_{A0} \text{ moli A} \quad \dots\dots\dots C_{B(eq)} \text{ moli B} \end{array}$$

$$C_{B(eq)} = \frac{b}{a} C_{A0}$$

Considerăm că reactantul B este în exces față de reactantul A cu un procent de $\alpha(\%)$. Concentrația de exces a reactantului B față de A este:

$$E_B = \frac{\alpha}{100} \cdot C_{B(eq)} = \frac{\alpha}{100} \cdot \frac{b}{a} \cdot C_{A0}$$

$$t = 0 \quad C_A = C_{A0}$$

În consecință, concentrația inițială a reactantului B este:

$$C_{B0} = C_{B(eq)} + E_B = C_{B(eq)} + \frac{\alpha}{100} \cdot C_{B(eq)} = \frac{100 + \alpha}{100} \cdot \frac{b}{a} \cdot C_{A0}$$

$$C_{B0} = \frac{100 + \alpha}{100} \cdot \frac{b}{a} \cdot C_{A0}$$

Considerăm formulele vitezelor de reacție:

$$v = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} = \frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c} = \frac{v_D}{d}$$

$$v_A = -\frac{dC_A}{dt} = a \cdot k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B}$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_B = concentrația reactantului B ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_C = concentrația produsului de reacție C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_D = concentrația produsului de reacție D ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

C_{B0} = concentrația inițială a reactantului B ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

E_B = excesul reactantului B ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

t = timpul (min)

k = constanta de viteză (unitatea de măsură depinde de ordinele parțiale de reacție în raport cu reactanții A și B) ($\text{L}^{n_A+n_B-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n_A-n_B}$)

a = coeficientul stoichiometric al reactantului A

b = coeficientul stoichiometric al reactantului B

c = coeficientul stoichiometric al produsului de reacție C

d = coeficientul stoichiometric al produsului de reacție D

n_A = ordinul parțial de reacție pentru reactantul A

n_B = ordinul parțial de reacție pentru reactantul B

La momentul inițial $t = 0$ avem: $C_A = C_{A0}$

Până la momentul de timp t vor reacționa $C_{A(t)}$ moli de reactant A iar în sistem vor rămâne C_A mol/l de reactant A:

$$C_{A(t)} = C_{A0} - C_A$$

$$C_{B(t)} = C_{B0} - C_B = \left(\frac{b}{a} \cdot C_{A0} + E_B\right) - C_B$$

$$C_{B(t)} = \frac{b}{a} \cdot C_{A(t)}$$

Se obține:

$$\frac{b}{a} \cdot C_{A0} + E_B - C_B = \frac{b}{a} \cdot C_{A0} - \frac{b}{a} \cdot C_A$$

$$E_B - C_B = -\frac{b}{a} \cdot C_A$$

$$C_B = E_B + \frac{b}{a} \cdot C_A$$

Considerăm ecuația diferențială de variație a concentrației reactantului A în timp:

$$v_A = -\frac{dC_A}{dt} = a \cdot k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} = a \cdot k \cdot C_A^{n_A} \cdot \left(\frac{b}{a} \cdot C_A + E_B\right)^{n_B}$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -a \cdot k \cdot C_A^{n_A} \cdot \left(\frac{b}{a} \cdot C_A + E_B\right)^{n_B}$$

Ordinul total de reacție este dat de suma ordinelor parțiale de reacție în raport cu reactanții A și B.

$$n = n_A + n_B$$

Determinarea profilului de variație a reactantului A în funcție de timp se poate aproxima utilizând metoda Runge-Kutta (RK4) care permite o estimare numerică a variației:

$$\frac{dX}{dt} = f(t, X)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -a \cdot k \cdot C_A^{n_A} \cdot \left(\frac{b}{a} \cdot C_A + E_B\right)^{n_B}$$

$$X = C_A$$

$$f(t, C_A) = -a \cdot k \cdot C_A^{n_A} \cdot \left(\frac{b}{a} \cdot C_A + E_B\right)^{n_B}$$

$$t_{n+1} = t_n + h$$

$$t_{n+1} = t_n + h$$

h = pasul de iterație (min)

Inițializarea procedurii:

$$X(t_0) = X_0$$

$$C_A(t_0) = C_{A0}$$

Soluțiile ecuației diferențiale sunt calculate iterativ, conform relației:

$$X_{n+1} = X_n + \frac{h}{6} \cdot [K_1 + 2 \cdot K_2 + 2 \cdot K_3 + K_4]$$

unde:

$$K_1 = f(t_n, X_n) = f(t_n, C_{An})$$

$$K_2 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, X_n + \frac{h}{2} \cdot K_1\right) = f\left(t_n + \frac{h}{2}, C_{An} + \frac{h}{2} \cdot K_1\right)$$

$$K_3 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, X_n + \frac{h}{2} \cdot K_2\right) = f\left(t_n + \frac{h}{2}, C_{An} + \frac{h}{2} \cdot K_2\right)$$

$$K_4 = f(t_n + h, X_n + h \cdot K_3) = f(t_n + h, C_{An} + h \cdot K_3)$$

Variația concentrației reactantului B se poate determina în baza profilului de variație în timp a reactantului A în baza stoechiometriei reacției chimice, cunoscând excesul inițial. Similar se pot determina profilele de variație ale produșilor de reacție C și D:

$$C_B = E_B + \frac{b}{a} \cdot C_A$$

$$C_C = (C_{A0} - C_A) \cdot \frac{c}{a}$$

$$C_D = (C_{A0} - C_A) \cdot \frac{d}{a}$$

Modelarea matematică a reacțiilor bimoleculare

În fișierul Microsoft Excel cu denumirea “3.5 Reacții bimoleculare”, în worksheetul galben “2 bimoleculare aA(na)+bB(nb)” se realizează modelarea matematică a reacțiilor bimoleculare în cazul general. În pozițiile AR7-AR15 se introduc parametrii modelării: concentrația inițială a reactantului limitativ A, excesul de reactiv B, valoarea constantei de viteză, ordinele parțiale de reacție în raport cu reactanții A și B precum și valorile coeficienților stoechiometrici ai reacției chimice. Profilele de variație în timp ale concentrațiilor speciilor chimice implicate sunt trasate în diagrama prezentată în zona coloanelor AO-AY.

În cazul reacțiilor bimoleculare (cazul general) în care unul dintre reactanți este în exces E_B , profilul de variație a concentrației reactantului A în timp depinde de valoarea concentrației inițiale a

reactantului limitativ, de excesul celui de-al doilea reactant, de valoarea ordinului de reacție, de valoarea constantei de viteză și nu în ultimul rând de valorile coeficienților stoichiometrici.

Stabilirea profilului de variație a reactantului limitativ A se face prin aproximarea numerică în baza metodei Runge-Kutta (RK4) a relației:

$$\frac{dC_A}{dt} = -a \cdot k \cdot C_A^{n_A} \cdot \left(\frac{b}{a} \cdot C_A + E_B\right)^{n_B}$$

În figura 3.6.1. se prezintă variațiile în timp ale speciilor implicate pentru cazul particular în care $C_{A0}=1$ mol/L; $E_{B0(\%)}=0.0$; $k=0.4$ L^{n_A+n_B-1}·min⁻¹·mol^{1-n_A-n_B}; $n_A=1$; $n_B=1$; $a=2$; $b=3$; $c=1$; $d=6$. În modelarea matematică am considerat variația excesului reactantului B pe domeniul $E_{B0(\%)} \in [0.0-200.0]$ (figura 3.6.2.). În figurile 3.6.3. - 3.6.6. se prezintă variațiile corespunzătoare ale speciilor implicate în timp.

Figura nr. 3.6.1. Cinetica reacțiilor bimoleculare

($C_{A0}=1$ mol/L; $E_{B0(\%)}=0.0$; $k=0.4$ L^{n_A+n_B-1}·min⁻¹·mol^{1-n_A-n_B}; $n_A=1$; $n_B=1$; $a=2$; $b=3$; $c=1$; $d=6$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, E_{B0(\%)}, k, n_1, n_2, a, b, c, d, t)$.

Scăderea concentrației reactanților A și B și creșterea concentrațiilor produșilor de reacție C și D.

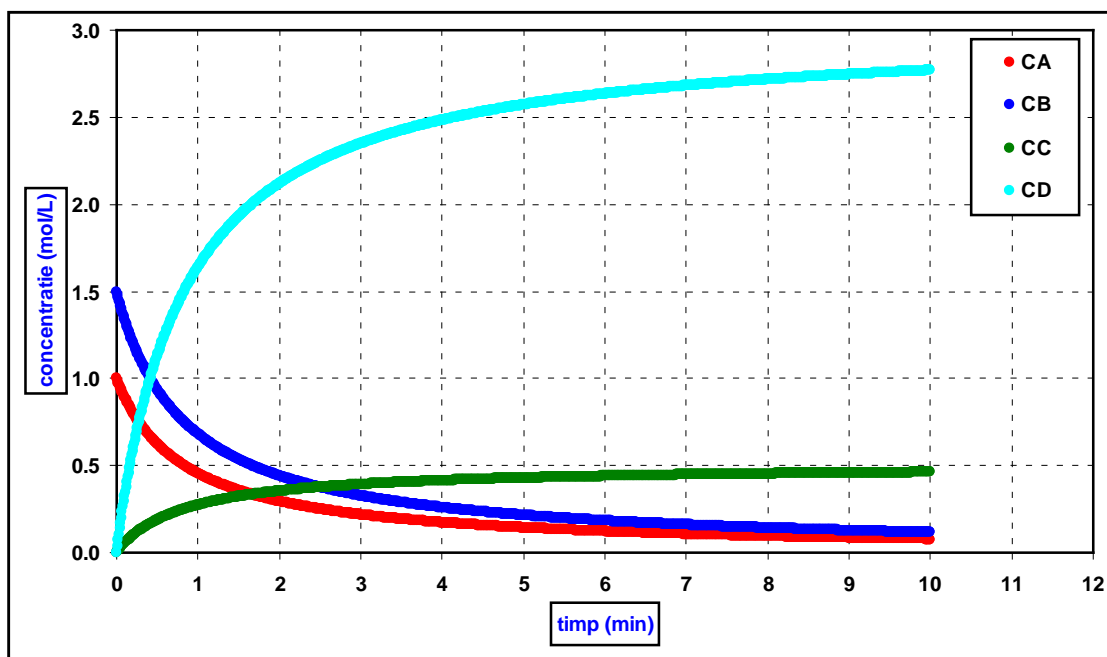


Figura nr. 3.6.2. Cinetica reacțiilor bimoleculare
 ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k=0.4 \text{ L}^{n_A+n_B-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n_A-n_B}$; $n_A=1$; $n_B=1$; $a=2$; $b=3$; $c=1$; $d=6$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, E_{B0}(\%), k, n_1, n_2, a, b, c, d, t)$.
 Variația excesului reactantului B pe domeniul $E_{B0}(\%) \in [0.0-200.0]$.

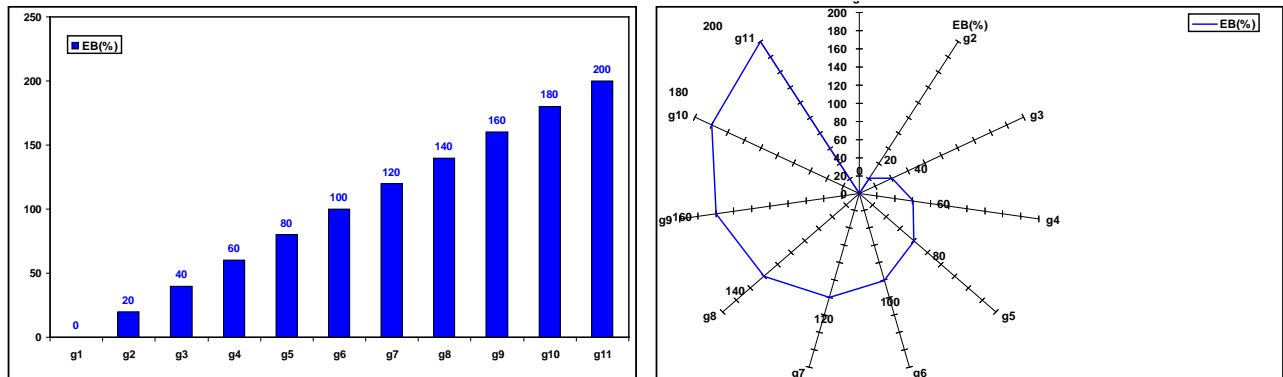


Figura nr. 3.6.3. Cinetica reacțiilor bimoleculare
 ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k=0.4 \text{ L}^{n_A+n_B-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n_A-n_B}$; $n_A=1$; $n_B=1$; $a=2$; $b=3$; $c=1$; $d=6$).

Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.6.2.

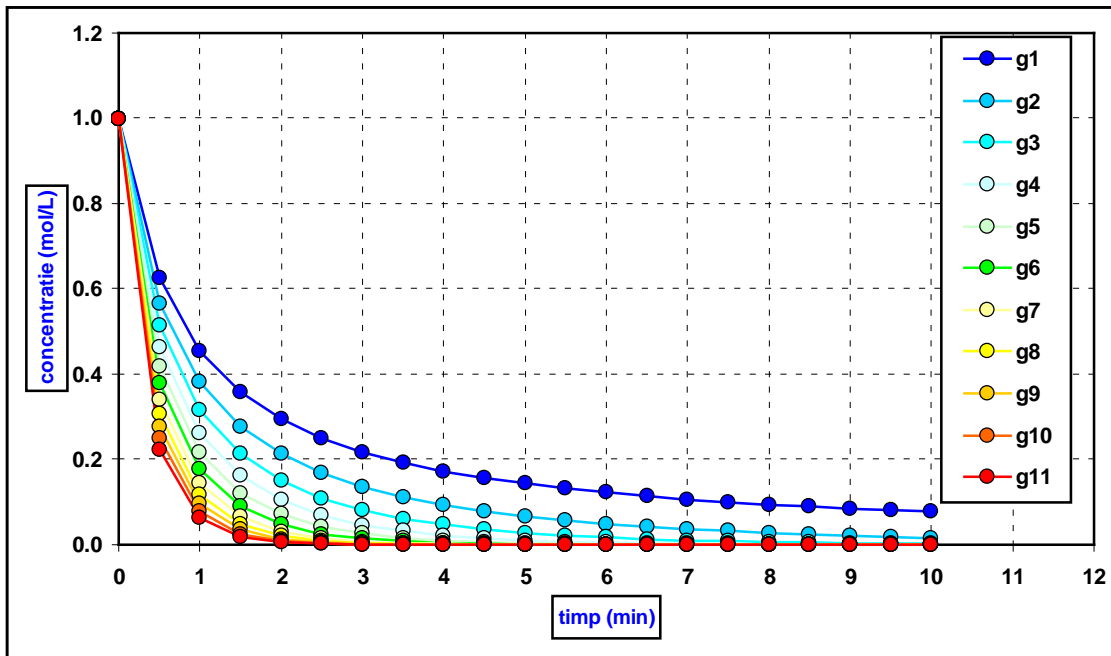


Figura nr. 3.6.4. Cinetica reacțiilor bimoleculare
 ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k=0.4 \text{ L}^{n_A+n_B-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n_A-n_B}$; $n_A=1$; $n_B=1$; $a=2$; $b=3$; $c=1$; $d=6$).
 Variațiile concentrației reactantului B în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.6.2.

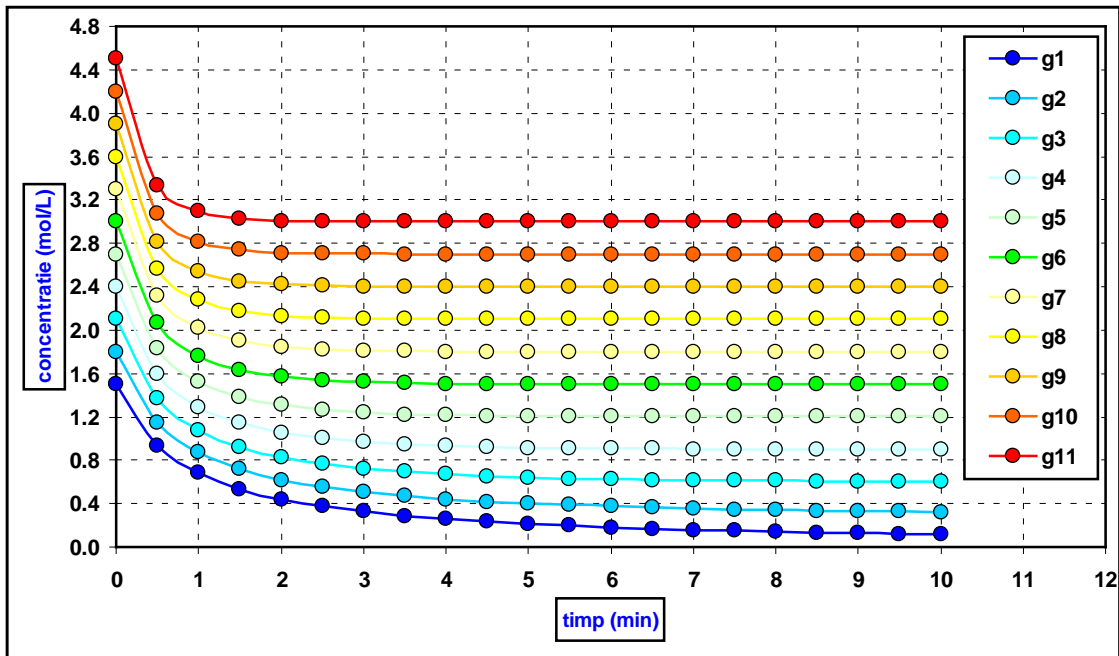


Figura nr. 3.6.5. Cinetica reacțiilor bimoleculare
 ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k=0.4 \text{ L}^{n_A+n_B-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n_A-n_B}$; $n_A=1$; $n_B=1$; $a=2$; $b=3$; $c=1$; $d=6$).
 Variațiile concentrațiilor produsului de reacție C în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.6.2.

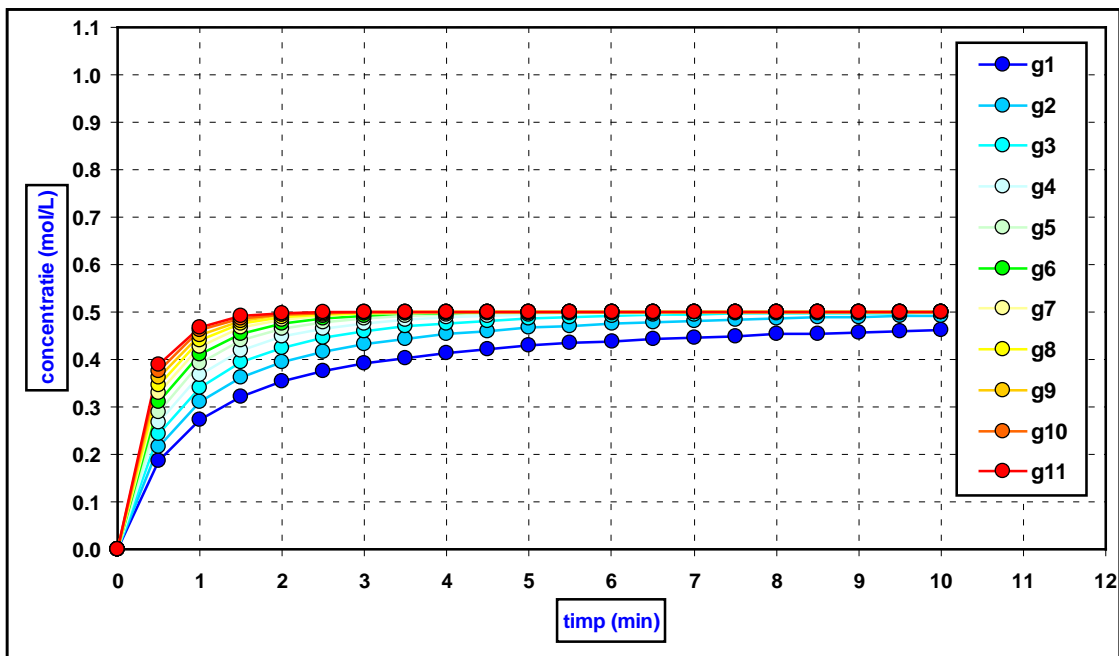
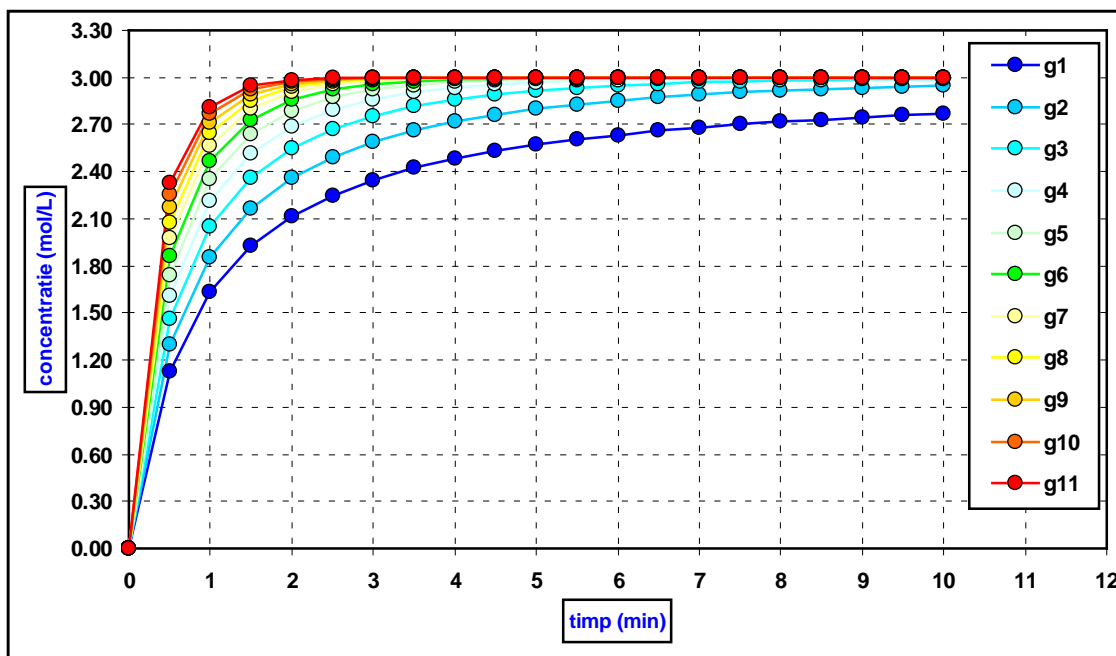


Figura nr. 3.6.6. Cinetica reacțiilor bimoleculare
 ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k=0.4 \text{ L}^{n_A+n_B-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n_A-n_B}$; $n_A=1$; $n_B=1$; $a=2$; $b=3$; $c=1$; $d=6$).
 Variațiile concentrațiilor produsului de reacție D în timp,
 în condițiile prezentate în figura 3.6.2.



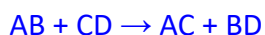
4. INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE

4.1. Teoria complexului activat. Ecuția lui Arrhenius. Energia de activare

Într-o reacție chimică în care participă doi reactanți, pentru obținerea produșilor de reacție este necesar să se realizeze o ciocnire inițială a reactanților. Sub aspectul speciilor chimice implicate, chiar dacă reacția chimică este elementară, pe lângă reactanți și produși de reacție **se poate considera existența unui complex activat** care apare în momentul realizării acestei ciocniri (timpul de viață al acestui complex este foarte redus; acest complex există doar în momentul de timp în care are loc ciocnirea). Dacă ciocnirea se realizează peste un anumit prag minim de intensitate sau energie iar orientarea este favorabilă, structura complexului activat se va desface cu realizarea unei recombinații între atomii participanți cu generarea produșilor de reacție. Dacă ciocnirea nu atinge pragul minim de energie, chiar dacă orientarea este favorabilă, structura reactanților nu va fi afectată iar complexul activat se va desface în reactanții anteriori ciocnirii.

Acestă valoare minimă a energiei cinetice a reactanților în momentul ciocnirii care să asigure formarea produșilor de reacție se numește **energie de activare** (termen introdus de **Svante Arrhenius** care în general se notează cu E_a și are ca unitate de măsură **KJ/mol**).

Considerăm reacția chimică:



În prima etapă are loc ciocnirea reactanților cu formarea complexului activat:



Dacă $E_c < E_a$: $[ABCD] \rightarrow AB + CD$ reacția nu are loc

Dacă $E_c \geq E_a$ și orientarea reactanților este favorabilă: $[ABCD] \rightarrow AC + BD$ are loc reacția chimică cu formarea produșilor de reacție.

Teoria complexului activat consideră că ruperea legăturilor din structura reactanților are loc în momentul ciocnirii dintre molecule (particule). Pentru a se obține produșii de reacție trebuie îndeplinite două condiții:

1. **Condiția energetică** (a intensității sau a tăriei ciocnirii): energia în momentul ciocnirii trebuie să asigure un nivel minim necesar desfacerii unor legături din structura reactanților.
2. Fragmentele provenite în urma fracturării structurii inițiale a reactanților să aibe o orientare favorabilă recombinației diferite, pentru formarea unor legături sau structuri noi caracteristice produșilor de reacție (**condiția geometrică sau de orientare**).

Complexul activat se consideră a fi o stare intermediară între reactanți și produși de reacție. Pe parcursul foarte scurt al timpului de viață al complexului activat, ruperea legăturilor în structura reactanților și formarea noilor legături în structura produșilor de reacție se realizează simultan. Energia degajată în urma formării noilor legături participă **simultan** la necesarul de energie pentru ruperea legăturilor reactanților.

Figura 4.1.1. Variația de energie pentru procesele exoterme

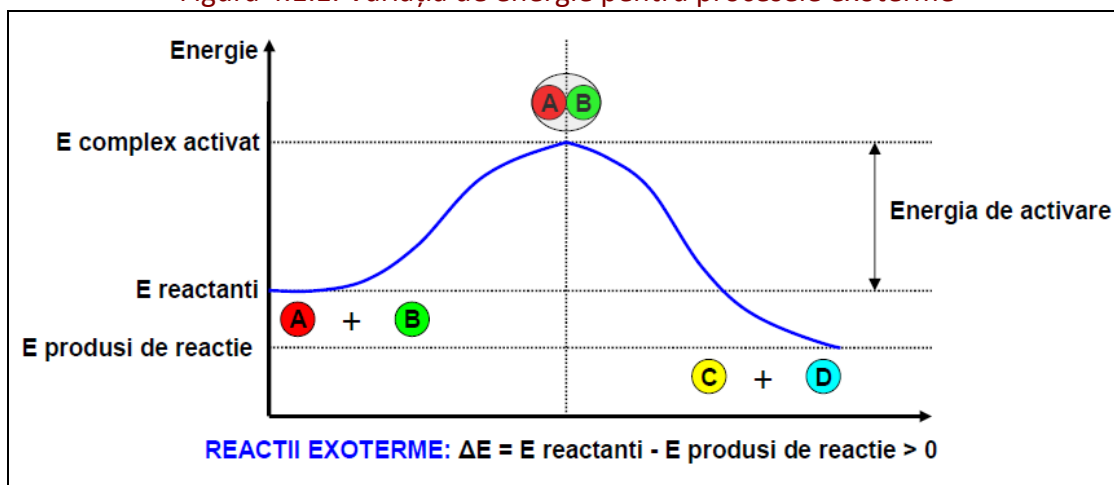
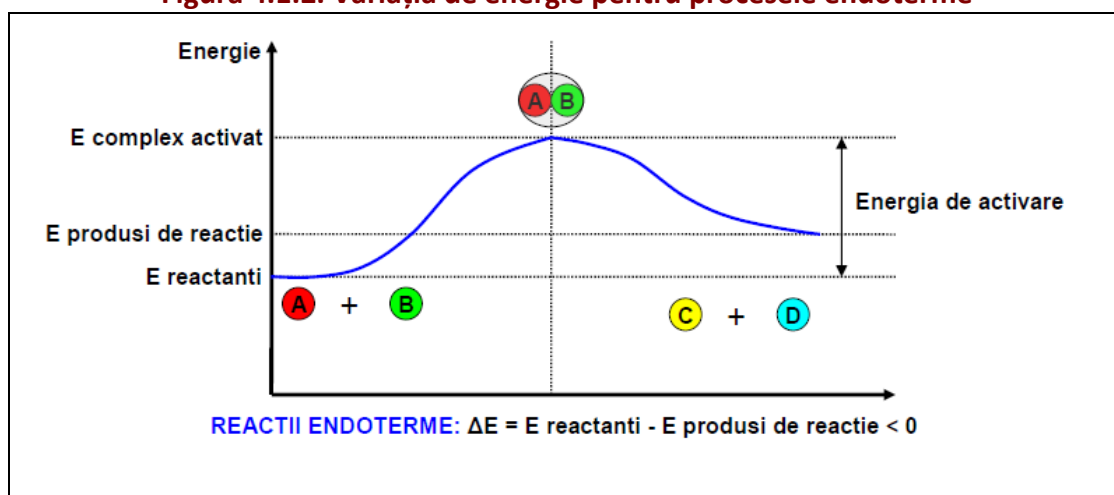
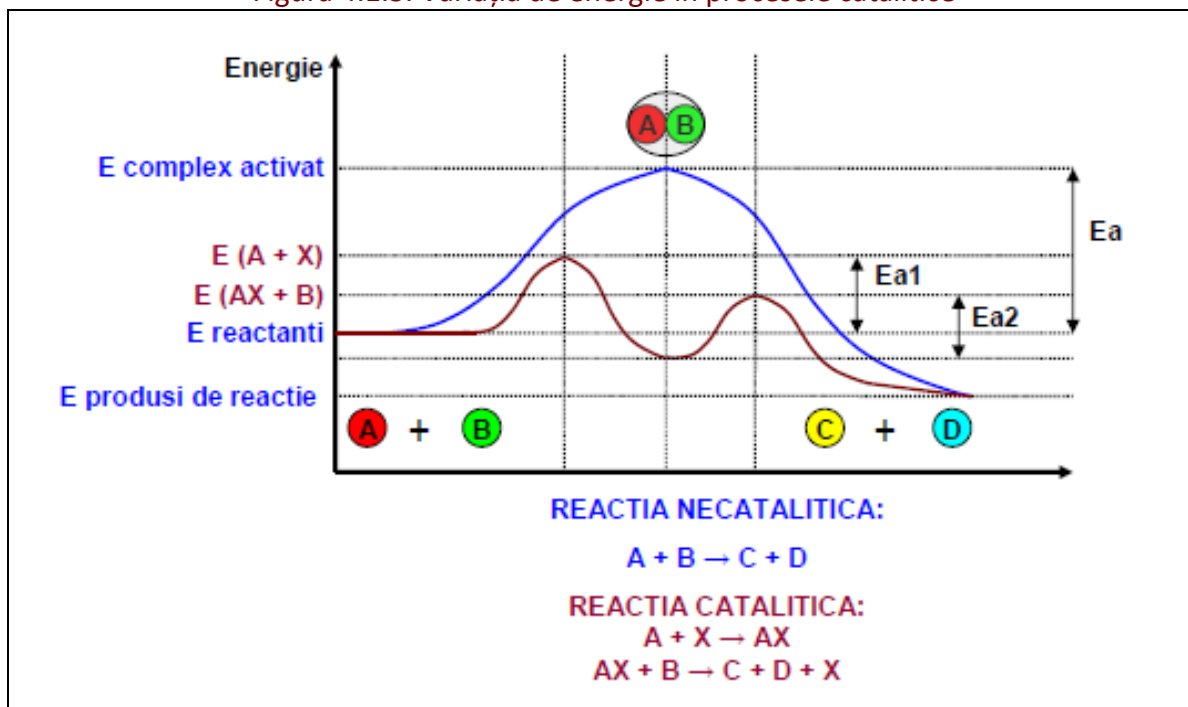


Figura 4.1.2. Variația de energie pentru procesele endoterme



În cazul reacțiilor catalitice, viteza reacției chimice va fi mai mare ca urmare a interacțiunii catalizatorului cu unul dintre reactanți cu formarea unei specii chimice cu reactivitate mai ridicată. Această specie va reacționa cu ușurință cu celălalt reactant cu formarea produșilor de reacție și cu regenerarea catalizatorului. Energia de activare a procesului necatalitic va fi înlocuită prin două energii de activare ale etapelor procesului catalitic, ambele dintre acestea fiind mai reduse. Din acest motiv catalizatorii măresc viteza reacțiilor chimice prin scăderea energiei de activare a procesului. Catalizatorii nu modifică produșii de reacție și nici efectul termic al reacției chimice necatalizate.

Figura 4.1.3. Variația de energie în procesele catalitice



Factorii care influențează viteza de reacție:

1. **Concentrația inițială a reactanților:** La creșterea concentrației reactanților cresc numărul moleculelor de reactant din unitatea de volum deci implicit vor crește numărul ciocnirilor viabile pentru formarea produșilor de reacție. În consecință, la creșterea concentrației reactanților va crește viteza de reacție.
2. **Temperatura:** are o acțiune similară cu concentrația inițială a reactanților. La creșterea temperaturii crește agitația termică a moleculelor deci implicit va crește numărul ciocnirilor dintre moleculele de reactanți. În consecință, creșterea temperaturii generează creșterea vitezelor de reacție indiferent de efectul termic al reacției chimice.
3. Există și alți factori care influențează viteza unor reacții particulare. În cazul reacțiilor heterogene creșterea **suprafeței de contact** generează creșterea vitezei de reacție. Trebuie să amintim aici și cazul **reacțiilor catalitice**. Sunt cazuri particulare în care viteza de reacție este influențată de **mediul de reacție** (cazul particular al reacțiilor de fotodegradare de ordin zero unde vitezele de reacție depind de lungimea de undă a radiației utilizate, în acest caz viteza de reacție va crește pe măsura creșterii intensității radiației electromagnetice).

Influența temperaturii asupra vitezei de reacție

Formula generală a vitezei de reacție este:

$$v = k \cdot C^n$$

unde:

v = reprezintă viteza de reacție exprimată uzual în moli de reactanți transformați în unitatea de volum și unitatea de timp ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

k = reprezintă constanta de viteză ($\text{L}^{n-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n}$)

C = reprezintă concentrația reactantului exprimată de obicei în moli de reactanți din unitatea de volum (mol/L)

n = reprezintă ordinul de reacție (adimensional)

Temperatura influențează viteza de reacție prin intermediul constantei de reacție k, conform relației lui Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

unde:

A = este un factor preexponențial, o constantă specifică fiecărei reacții chimice ($\text{L}^{n-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n}$)

E_a = este energia de activare (J/mol)

T = este temperatura absolută exprimată în $^{\circ}\text{K}$

R = este constanta universală a gazelor $8.31 \text{ (J/mol} \cdot \text{K)}$

Factorul exponențial $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ din relația lui Arrhenius are semnificația probabilității ca o ciocnire dintre moleculele de reactant să ducă la obținerea produșilor de reacție.

Pentru determinarea energiei de activare este necesar desfășurarea unor experimente de laborator la cel puțin două temperaturi diferite.

Energia de activare poate fi considerată în caracterizarea vitezelor reacțiilor chimice:

- dacă $E_a < 40 \text{ KJ/mol}$ reacția decurge cu viteză ridicată
- dacă $80 \text{ KJ/mol} < E_a < 125 \text{ KJ/mol}$ reacția decurge cu viteză moderată
- dacă $E_a > 170 \text{ KJ/mol}$ reacția decurge cu viteză scăzută

Modelarea matematică a influenței temperaturii asupra vitezei de reacție

Modelarea influenței temperaturii asupra vitezei de reacție este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “4. Influența temperaturii”. Profilele de variație ale concentrațiilor reactantului A și a produsului de reacție B, depind de valoarea concentrației inițiale a reactantului, de temperatură și de valoarea energiei de activare. Parametrii de influență pot fi modificați în pozițiile H12-H16.

Pentru evidențierea influenței pe care o are temperatura asupra vitezei de reacție am considerat o reacție elementară de ordinul unu cu următorii parametrii caracteristici: $n=1$; $C_{A0}=1$ mol/L; $E_a=10$ KJ/mol; $A=14.5$ min⁻¹; $t=180^\circ\text{C}$ (figura 4.1.4.). Am considerat variația temperaturii pe domeniul 0 – 200°C (figura 4.1.5.). În figurile 4.1.6. – 4.1.7. se prezintă variațiile corespunzătoare ale concentrațiilor reactantului A și produsului de reacție B conform variațiilor de temperatură considerate. În figurile 4.1.8. – 4.1.10. sunt prezentate variațiile similare în cazul în care am considerat valoarea energiei de activare de $E_a=20$ KJ/mol. Se evidențiază faptul că efectul temperaturii asupra reacției chimice depinde de valoarea energiei de activare.

Figura nr. 4.1.4. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție.

Reacția elementară de ordinul 1 ($n=1$; $C_{A0}=1$ mol/L; $E_a=10$ KJ/mol; $A=14.5$ min⁻¹; $t=180^\circ\text{C}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, A, E_a, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrației produsului de reacție B.

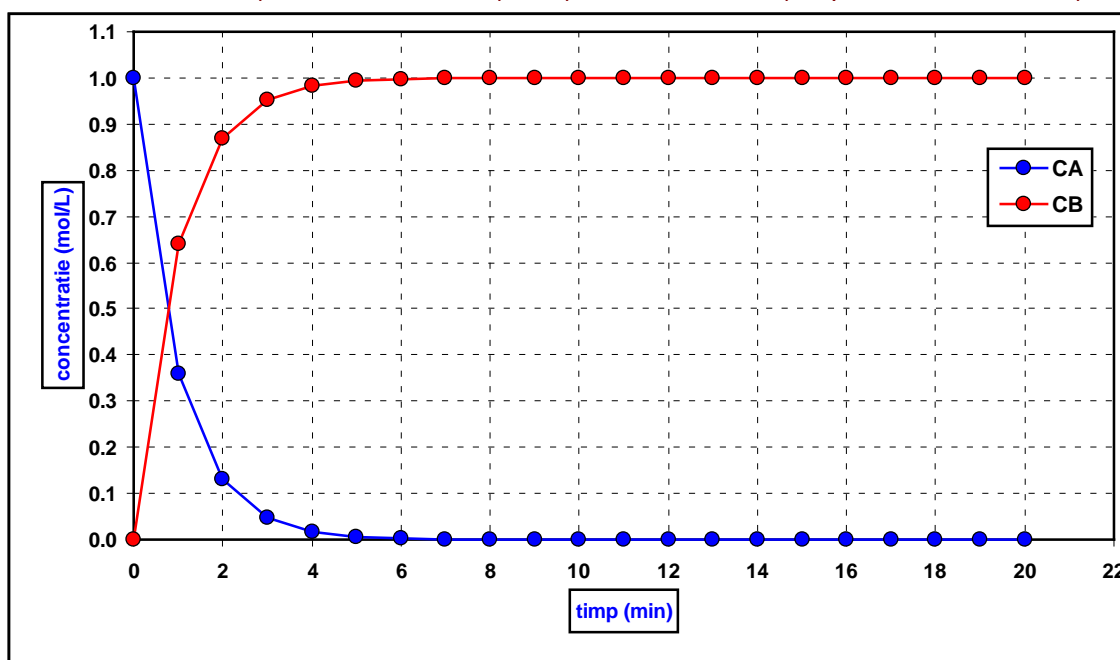


Figura nr. 4.1.5. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție.
 Reacția elementară de ordinul 1 ($n=1$; $C_{A0}=1$ mol/L; $E_a=10$ KJ/mol; $A=14.5$ min⁻¹).
 Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, A, E_a, t)$.
 Variația temperaturii pe domeniul $t \in [0-200^\circ\text{C}]$.

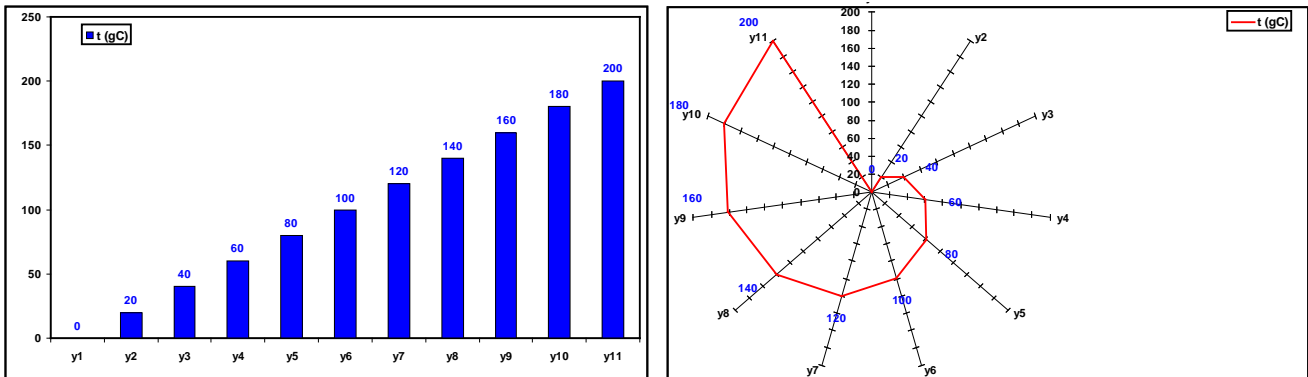


Figura nr. 4.1.6. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție.
 Reacția elementară de ordinul 1 ($n=1$; $C_{A0}=1$ mol/L; $E_a=10$ KJ/mol; $A=14.5$ min⁻¹).
 Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 4.1.5.

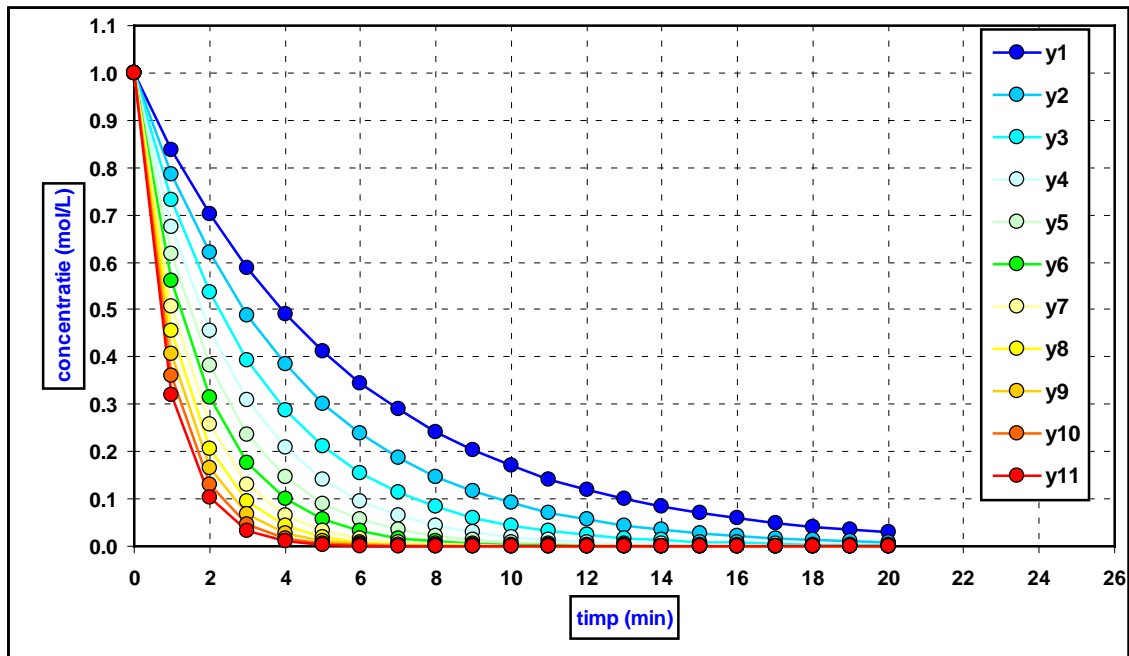


Figura nr. 4.1.7. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție.
 Reacția elementară de ordinul 1 ($n=1$; $C_{A0}=1$ mol/L; $E_a=10$ KJ/mol; $A=14.5$ min⁻¹).
 Variațiile concentrației produsului de reacție B în timp,
 în condițiile prezentate în figura 4.1.5.

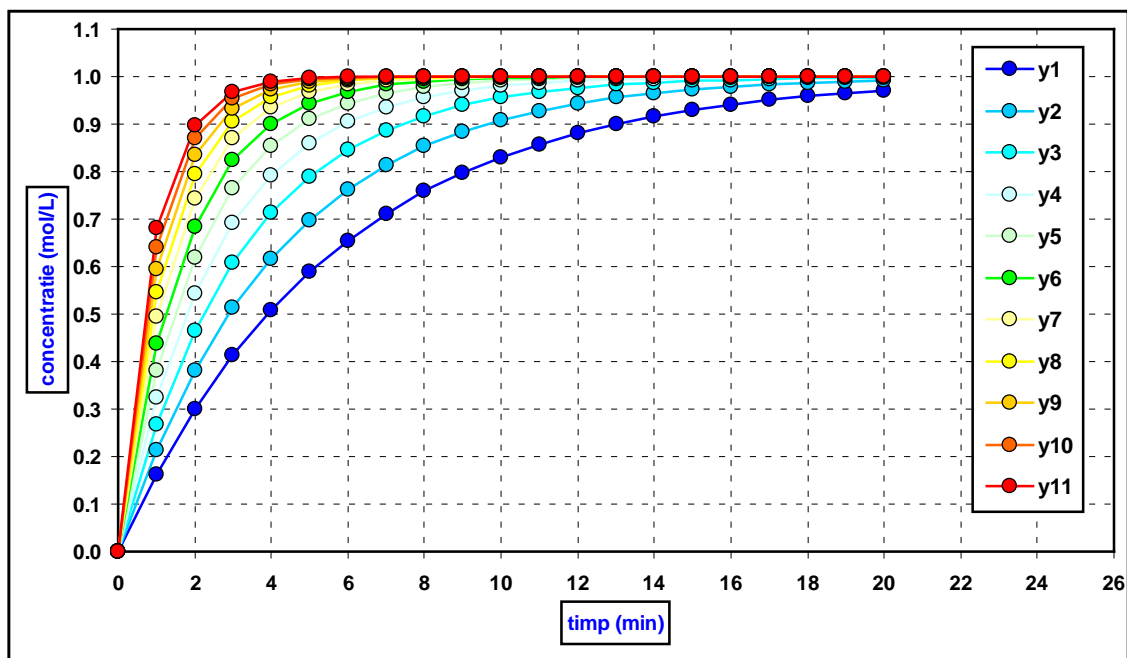


Figura nr. 4.1.8. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție.
 Reacția elementară de ordinul 1 ($n=1$; $C_{A0}=1$ mol/L; $E_a=20$ KJ/mol; $A=14.5$ min⁻¹; $t=180^\circ\text{C}$).
 Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, A, E_a, t)$.
 Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrației produsului de reacție B.

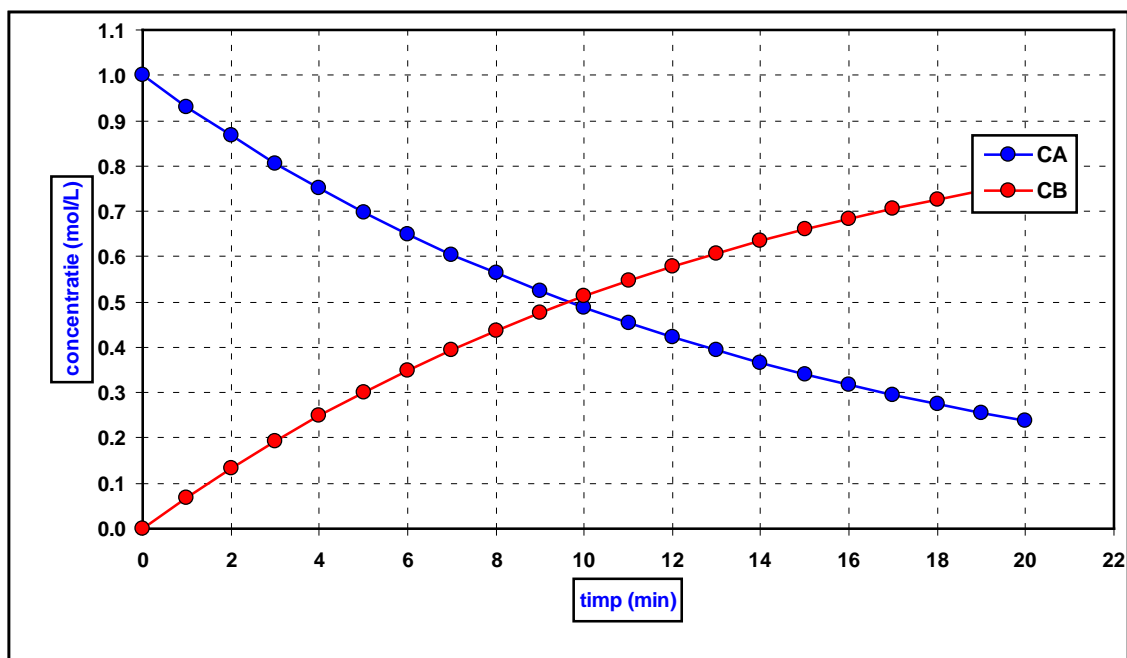


Figura nr. 4.1.9. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție.
 Reacția elementară de ordinul 1 ($n=1$; $C_{A0}=1$ mol/L; $E_a=20$ KJ/mol; $A=14.5$ min⁻¹).
 Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 4.1.5.

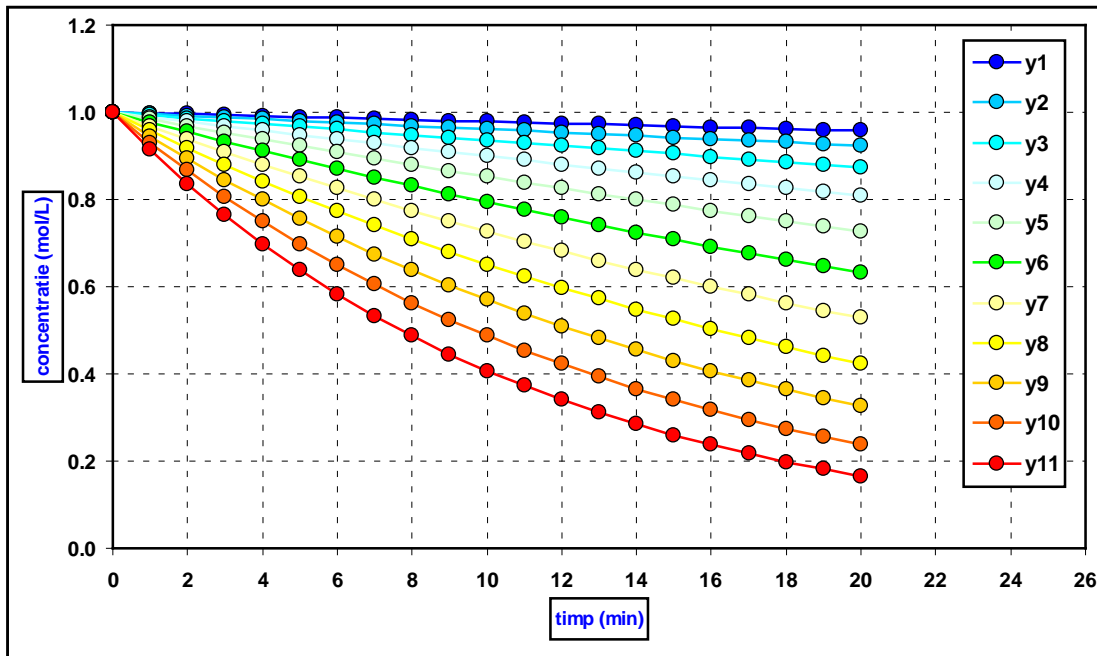
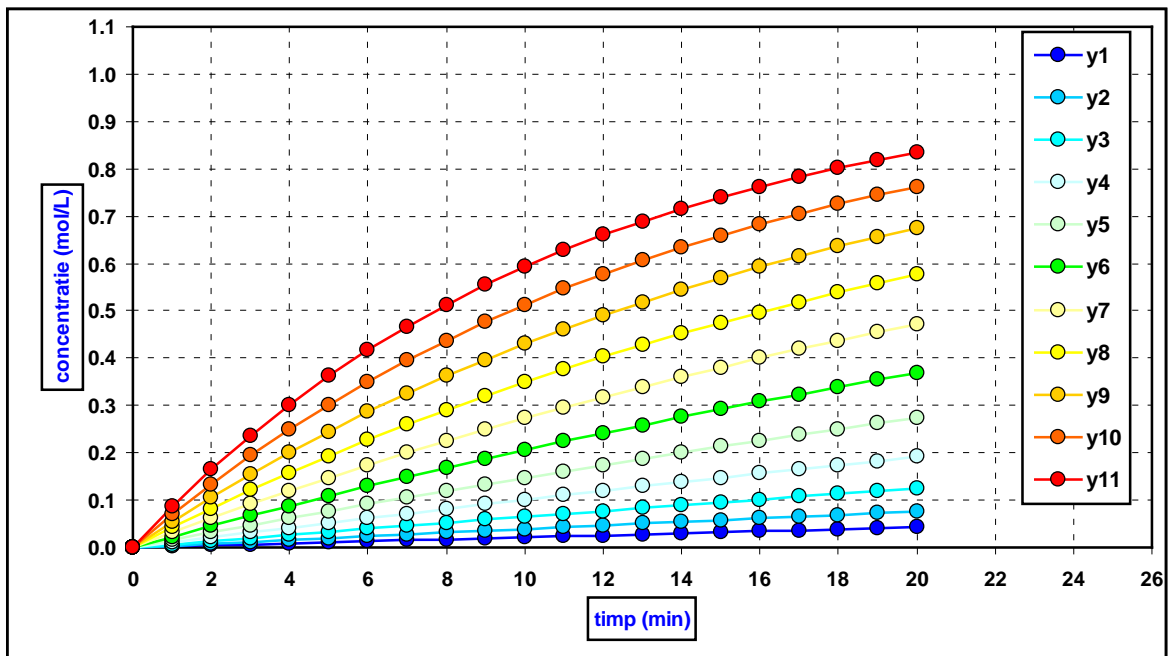


Figura nr. 4.1.10. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție.
 Reacția elementară de ordinul 1 ($n=1$; $C_{A0}=1$ mol/L; $E_a=20$ KJ/mol; $A=14.5$ min⁻¹).
 Variațiile concentrației produsului de reacție B în timp,
 în condițiile prezentate în figura 4.1.5.



4.2. Determinarea valorii energiei de activare

În cadrul fiecărui experiment timpul zero va fi considerat momentul în care se realizează amestecarea reactanților. Sistemul de reacție (la volum constant) va fi monitorizat în timp, în sensul în care se va determina variația concentrațiilor reactanților în timp prin analize chimice sau prin analize instrumentale. Pentru fiecare temperatură, datele cinetice obținute (concentrație – timp) vor fi modelate pentru determinarea constantei de viteză. Energia de activare se va determina în baza valorilor constantelor de viteză corespunzătoare celor două temperaturi la care a fost realizat experimentul cinetic.

1. Determinarea energiei de activare în baza datelor corespunzătoare pentru două temperaturi de lucru

Se cunosc T_1 și T_2 (cele două temperaturi de realizare a experimentului cinetic), k_1 și k_2 (cele două valori ale constantei de viteză).

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T_1}}$$

$$k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T_2}}$$

Împărțind membru cu membru, obținem:

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_a}{R \cdot T_2} - \frac{E_a}{R \cdot T_1}}$$

Logaritmând se obține:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}$$

Din această relație se poate obține energia de activare:

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

2. Determinarea energiei de activare în baza datelor corespunzătoare pentru mai mult de două temperaturi de lucru

Procedeul este mai laborios, în sensul în care numărul de experimente este mai ridicat, fiind necesare câte un experiment cinetic de măsurare pentru fiecare temperatură considerată, dar avantajul este acela că valoarea energiei de activare este mai riguros determinată, iar în plus se poate introduce un parametru care să caracterizeze calitatea determinării energiei de activare (adică să prezinte gradul de încredere pe care îl putem avea asupra rezultatului obținut).

În prima etapă obținem forma liniarizată a relației lui Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Considerăm:

$$y = \ln k$$

$$x = \frac{1}{T}$$

$$a = \ln A$$

$$b = -\frac{E_a}{R}$$

Prin metoda celor mai mici pătrate determinăm coeficienții a și b ai modelului de regresie liniară. În baza acestor coeficienți se determină parametrii A și energia de activare E_a :

$$A = e^a$$

$$E_a = -b \cdot R$$

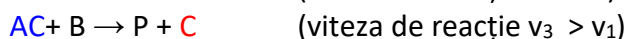
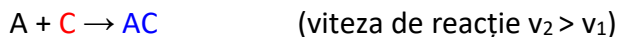
Avantajul acestei variante de determinare este acela de a putea determina calitatea ecuației de regresie liniară și implicit calitatea determinării energiei de activare (prin intermediul erorii modelului liniar). Determinarea energiei de activare în baza constantelor de viteză determinate în baza a doar două temperaturi nu permite determinarea unui parametru care să arate precizia de determinare a energiei de activare.

5. CINETICA REACȚIILOR CATALITICE ȘI AUTOCATALITICE

Catalizatorii sunt substanțe care se introduc în sistemul de reacție și măresc semnificativ viteza procesului. La finalul reacției catalizatorii se regăsesc cantitativ și netranformați în sistem.



În prezența unui catalizator (C) reacția decurge în mai multe etape:



Catalizatorul C va reacționa cu unul dintre reactanți formând o specie mult mai activă AC. Aceasta va reacționa mai rapid cu reactantul B, ducând la formarea produsului de reacție P și eliberând catalizatorul C.

Catalizatorii acționează în baza următoarelor considerente:

- Măresc viteza de reacție doar pentru reacțiile care sunt posibile și în lipsa lui.
- Acționează formând un compus intermediar, caracterizat de o reactivitate mai ridicată comparativ cu reactivitatea reactanților de bază.
- Energiile de activare în cazul etapelor intermediare în care este implicat catalizatorul sunt mai mici comparativ cu energia procesul în lipsa catalizatorului.
- În cazul reacțiilor reversibile (de echilibru) catalizatorul nu modifică constanta de echilibru ci doar scade timpul necesar atingerii stării de echilibru prin creșterea atât a vitezei reacției directe cât și a vitezei reacției inverse. Din acest motiv catalizatorii utilizați la unele reacții directe pot fi utilizați și la reacțiile inverse (catalizatorii reacțiilor de hidrogenare pot fi utilizați și la reacțiile inverse de dehidrogenare).
- Catalizatorul nu modifică efectul termic al reacției necatalizate.
- Catalizatorii prezintă selectivitate, adică au capacitatea de a favoriza o anumită reacție din mai multe reacții posibile.

Selectivitatea catalizatorilor, în unele cazuri, este influențată de temperatură (Bednar și Bednar, 1978):



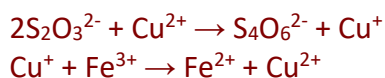
Există și alte tipuri de substanțe care pot modifica viteza unei reacții catalitice:

Promotorii sunt substanțe care măresc activitatea catalizatorului, acționând asupra acestuia. În lipsa catalizatorului, promotorii nu afectează viteza de reacție a procesului.

Otravurile sunt substanțe care diminuează activitatea catalitică a catalizatorului (în mod reversibil sau ireversibil).

Inhibitorii micșorează viteza reacțiilor chimice dar acționând asupra reactanților și nu asupra catalizatorului.

Un exemplu de reacție catalitică omogenă este reacția de oxidare a ionului tiosulfat cu ajutorul ionilor ferici, reacție catalizată de ionii de cupru (Bednar și Bednar, 1978):



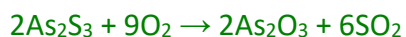
Un alt exemplu este reacția de substituție a hidrogenului cu halogen în cetone, catalizată de prezența acizilor. În acest caz viteza de reacție este independentă de concentrația halogenilor.

Un exemplu de utilizare a catalizatorului este reprezentat de procesul de oxidare a dioxidului de sulf în cadrul tehnologiei de obținere a acidului sulfuric (Bednar și Bednar, 1978). Procesul de sinteză a acidului sulfuric presupune parcurgerea următoarelor etape principale:

- arderea piritei cu obținerea dioxidului de sulf:



Dacă materialele sulfuroase conțin arsen, are loc și reacția de oxidare a sulfurii de arsen:



- purificarea gazelor sulfuroase

- oxidarea catalitică a dioxidului de sulf utilizând catalizator de pentaoxid de vanadiu V_2O_5



- absorbția dioxidului de sulf în acid sulfuric concentrat cu obținerea oleumului

Catalizatorul de V_2O_5 poate fi otrăvit cu As_2O_3 . La temperaturi de peste $550^\circ C$ se formează un compus volatil $V_2O_5 \cdot As_2O_3$ în special în primul strat de catalizator. Acesta se poate depune ulterior pe celelalte straturi de catalizator unde temperaturile sunt mai reduse. Prezența clorului în gazele trimise la oxidare generează compusul volatil $VOCl_3$ care astfel va reduce cantitatea de catalizator din straturi. Vaporii de apă generează formarea și condensarea acidului sulfuric în stratul de catalizator și provoacă distrugerea acestuia. Diminuarea activității catalitice poate fi cauzată și de depunerea unor compuși inactivi pe suprafața activă (praf inert), în acest caz otrăvirea este de natură mecanică. Regenerarea catalizatorului de pentaoxid de vanadiu, în cazul unei otrăviri reduse, se poate realiza prin circularea unor gaze de conversie pure. În cazul unei otrăviri avansate în gazele de conversie pure

se adaugă cantități reduse de acid clorhidric, acesta având rolul eliminării arsenului sub formă de clorură (care are o volatilitate ridicată).

În cazul reacțiilor catalitice există o multitudine de variante de realizare ale proceselor chimice: cataliza poate fi omogenă sau heterogenă (în funcție de faza în care se găsește catalizatorul comparativ cu faza în care se găsesc compușii implicați în reacție). Există procese autocatalitice în care unul dintre produșii de reacție poate acționa cu rol de catalizator. Există procese biochimice în care catalizatorul este o enzimă.

În cazul reacțiilor catalitice, ecuațiile cinetice pot conține în plus față de concentrațiile reactanților și concentrația catalizatorului. **În general, se consideră că ordinul de reacție în raport cu catalizatorul este unu.** Datorită faptului că pe parcursul reacției concentrația catalizatorului este constantă, această concentrație se poate îngloba în cadrul constantei de viteză.

Un caz particular al reacțiilor catalitice sunt **reacțiile autocatalitice**, când unul din produșii de reacție acționează ca și catalizator al reacției chimice. În acest caz, reacția chimică demarează cu viteză redusă iar după formarea unei mici cantități de produs de reacție cu activitate catalitică, viteza de reacție înregistrează o creștere bruscă. Un exemplu de acest tip este reacția dintre cupru și acidul azotic, când **NO** format în reacție are o acțiune de cataliză a procesului.

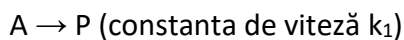


Un alt exemplu de reacție autocatalitică este reacția de iodurare a acetonei, autocatalizată de acidul iodhidric (Niac și Schonberger, 1979):



5.1. Reacții catalitice omogene cu un singur reactant

Presupunem o reacție chimică simplă în forma:



Viteza de reacție a procesului necatalizat se poate scrie în forma:

$$v_1 = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A$$

În prezența unui catalizator (C) reacția chimică se poate scrie în forma:



Viteza de reacție a procesului catalizat se poate scrie în forma:

$$v_2 = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot C_A \cdot C_C$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C_A = concentrația reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_P = concentrația produsului de reacție P ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_C = concentrația catalizatorului C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_{A0} = concentrația inițială a reactantului A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) corespunzătoare timpului inițial ($t=0$ min)

t = timpul (min)

k_1 = constanta de viteză pentru reacția necatalizată de ordinul unu (min^{-1})

k_2 = constanta de viteză pentru reacția catalizată de ordinul doi ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

În sistemul de reacție se vor desfășura simultan cele două procese. Viteza procesului global va fi dată de suma celor două viteze:

$$v = v_1 + v_2 = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_A \cdot C_C = (k_1 + k_2 \cdot C_C) \cdot C_A$$

$$\int_{C_A=C_{A0}}^{C_A=C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -(k_1 + k_2 \cdot C_C) \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -(k_1 + k_2 \cdot C_C) \cdot t$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-(k_1 + k_2 \cdot C_C)t}$$

Se obține profilul de variație a concentrației reactantului A în funcție de timp:

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-(k_1 + k_2 \cdot C_C)t}$$

Pentru determinarea celor două constante de viteză k_1 și k_2 , în prima etapă se realizează mai multe studii experimentale cinetice corespunzătoare unor concentrații diferite ale catalizatorului C. Pentru fiecare caz cinetic se reprezintă grafic variația $y = a \cdot x$ unde $y = \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$ și $x = t$ și se determină valoarea constantei $a = k_1 + k_2 \cdot C_C$ (figura nr. 5.1.1.).

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = (k_1 + k_2 \cdot C_C) \cdot t = a \cdot t$$

În etapa a doua se reprezintă grafic dependența liniară dintre $a = k_1 + k_2 \cdot C_C$ și concentrația catalizatorului C_C (figura nr. 5.1.2.). Panta acestui model liniar reprezintă valoarea constantei de viteză a procesului catalizat (k_2).

Figura nr. 5.1.1. Determinarea constantei de viteză a procesului catalizat (cataliza omogenă)

Etapa 1

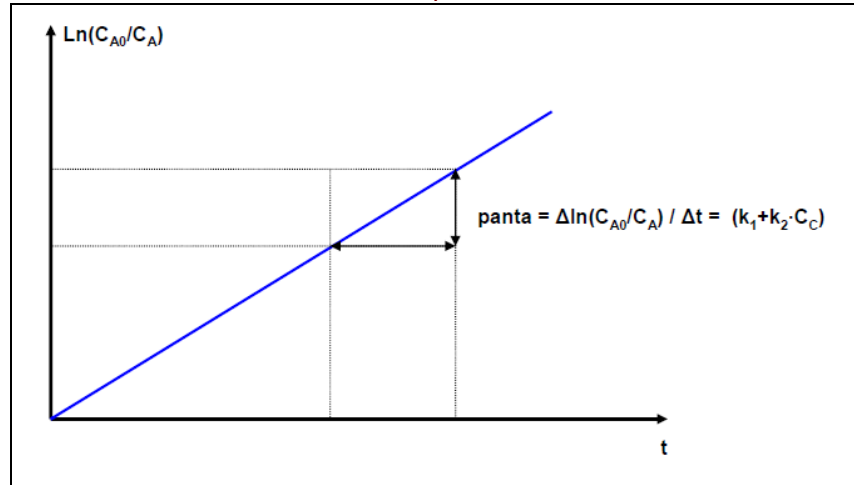
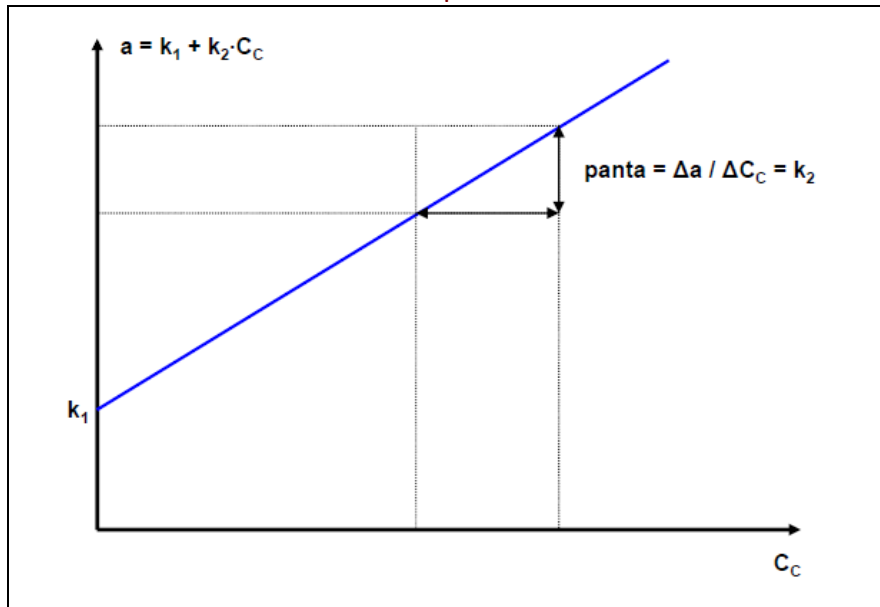


Figura nr. 5.1.2. Determinarea constantei de viteză a procesului catalizat (cataliza omogenă)

Etapa 2



Modelarea matematică a reacțiilor catalitice omogene cu un singur reactant

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “5 Reacții catalitice” în worksheetul “1 catalitice 1 reactant”.

În figura 5.1.3. se prezintă profilul de variație a concentrației reactantului A și a produsului de reacție P în cazul reacției catalitice omogene cu un singur reactant ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{C0}=0.3 \text{ mol/L}$; $k_1=0.02 \text{ min}^{-1}$; $k_2=2.00 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Pentru a evidenția efectul concentrației catalizatorului asupra vitezei de reacție, am considerat modificarea acesteia pe domeniul $C_{C0} \in [0.0-0.3 \text{ mol/L}]$ (figura 5.1.4.). În figurile 5.1.5. și 5.1.6. se prezintă variațiile corespunzătoare ale concentrațiilor reactantului A și produsului de reacție P.

Figura nr. 5.1.3. Cinetica reacțiilor catalitice omogene cu un singur reactant.

($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{C0}=0.3 \text{ mol/L}$; $k_1=0.02 \text{ min}^{-1}$; $k_2=2.0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, C_{C0}, k_1, k_2, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrațiilor produsului de reacție P.

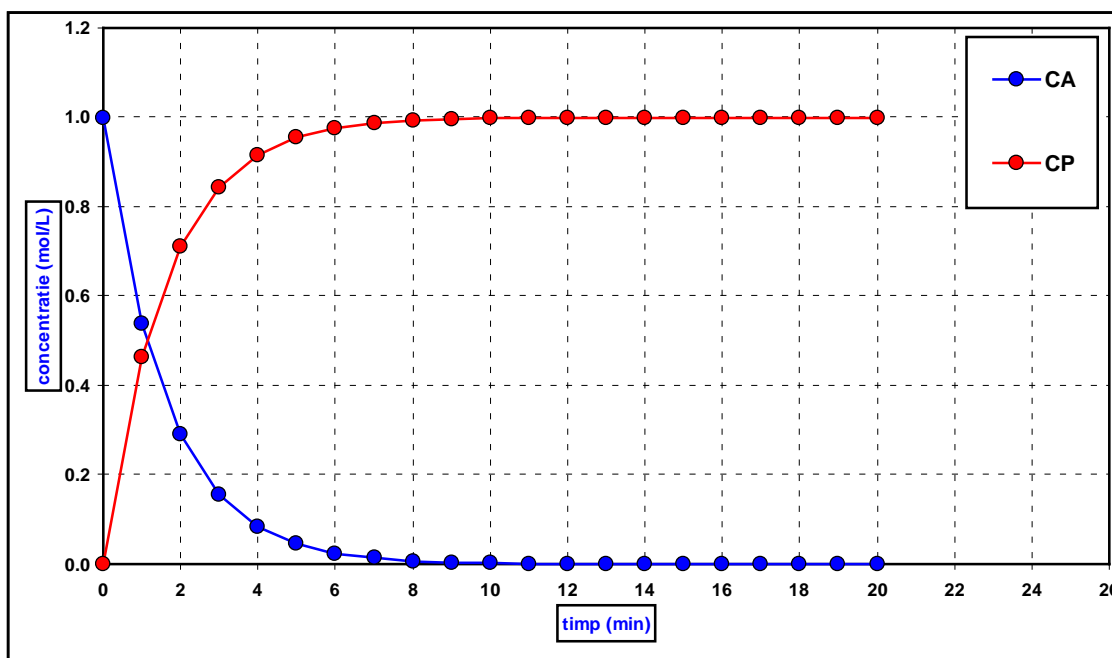


Figura nr. 5.1.4. Cinetica reacțiilor catalitice omogene cu un singur reactant.
 ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k_1=0.02 \text{ min}^{-1}$; $k_2=2.0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
 Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, C_{C0}, k_1, k_2, t)$.
 Variația concentrației catalizatorului pe domeniul $C_{C0} \in [0.0-0.3 \text{ mol/L}]$.

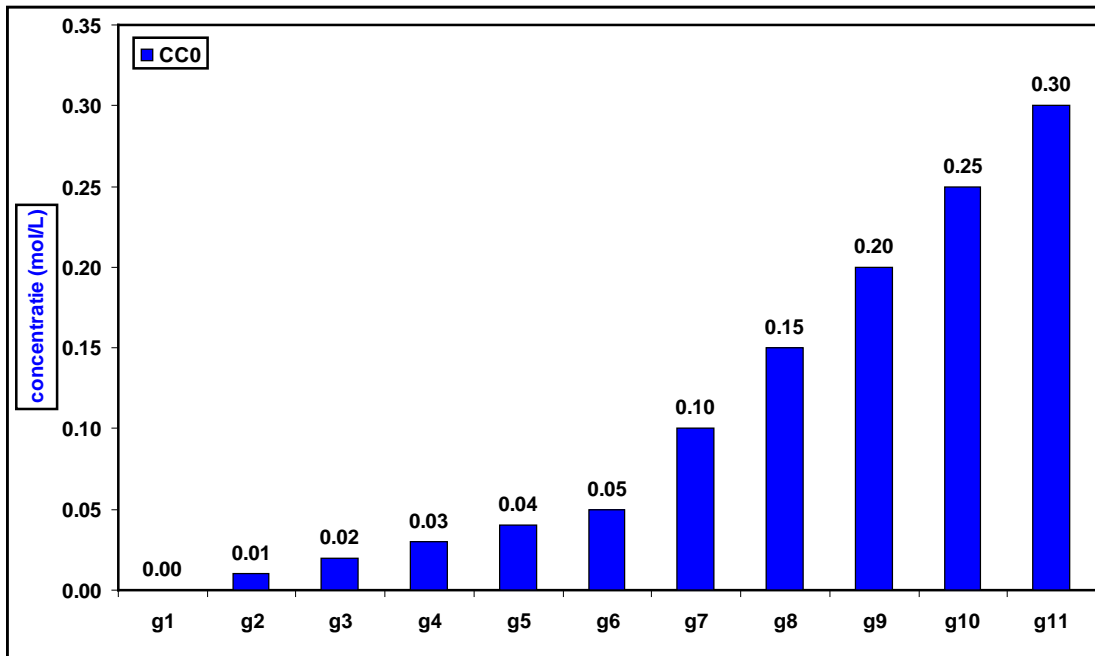


Figura nr. 5.1.5. Cinetica reacțiilor catalitice omogene cu un singur reactant.
 ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $k_1=0.02 \text{ min}^{-1}$; $k_2=2.0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
 Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 5.1.4.

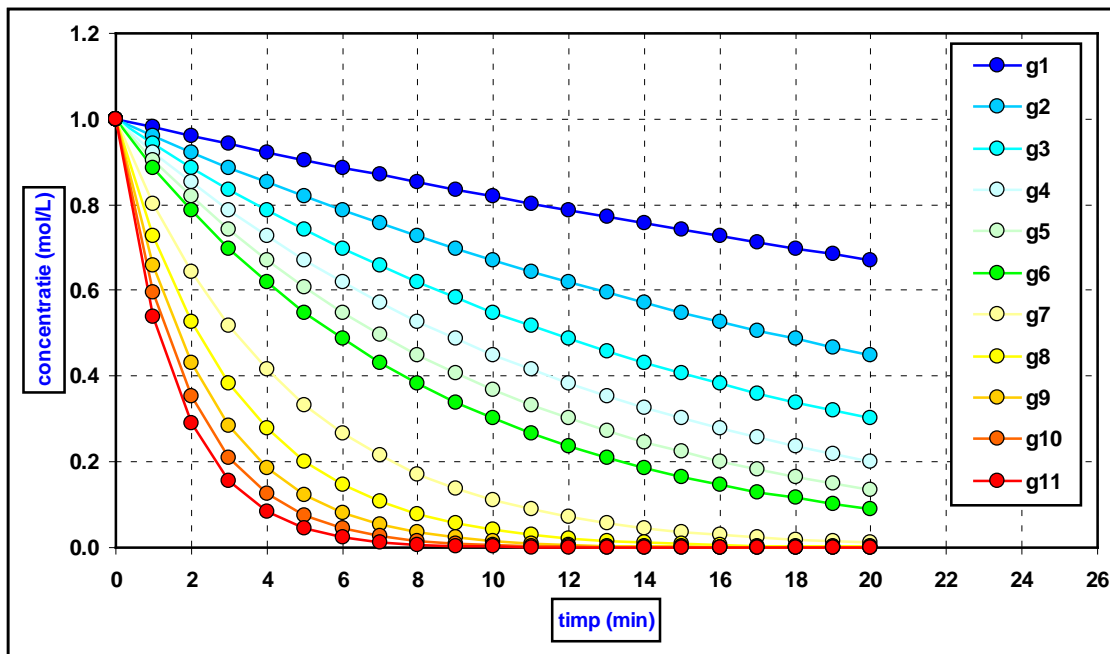
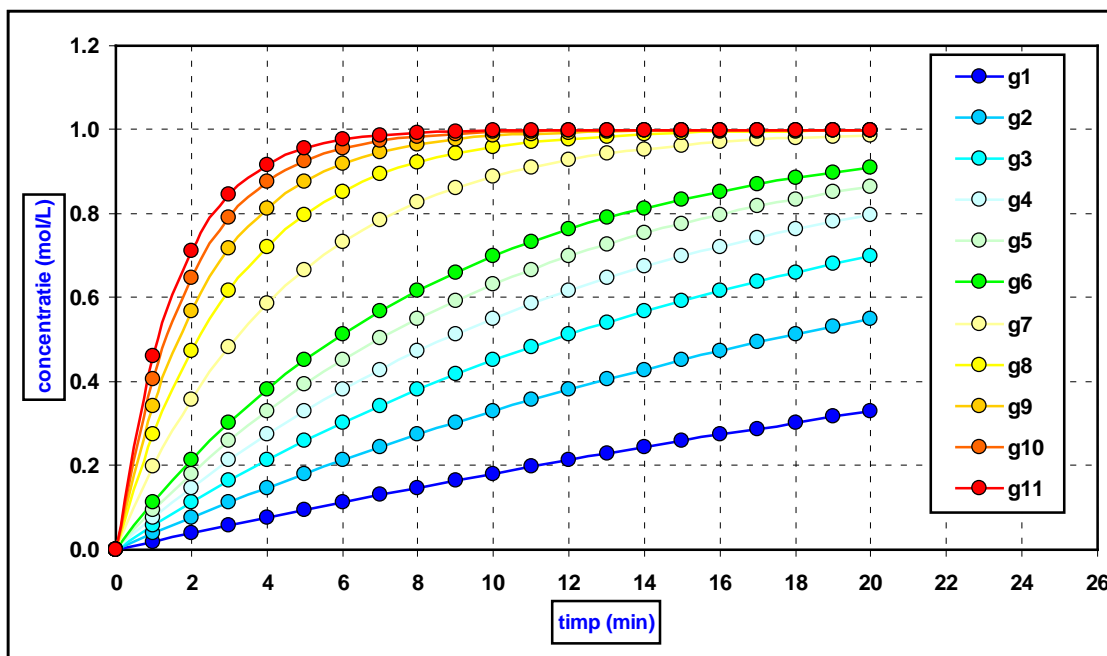
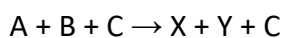


Figura nr. 5.1.6. Cinetica reacțiilor catalitice omogene cu un singur reactant.
 $(C_{A0}=1 \text{ mol/L}; k_1=0.02 \text{ min}^{-1}; k_2=2.0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$
 Variațiile concentrației produsului de reacție P în timp,
 în condițiile prezentate în figura 5.1.4.



5.2. Reacții catalitice omogene cu doi reactanți

Presupunem o reacție chimică catalitică cu doi reactanți în forma:



Cinetica reacțiilor catalitice omogene cu doi reactanți poate fi abordată în trei variante.

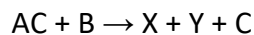
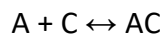
i) Considerăm procesul catalitic ca o reacție trimoleculară în care concentrația catalizatorului (C) este constantă în timp:

Viteza de reacție a procesului catalizat se poate scrie în forma:

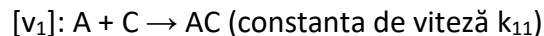
$$v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C = [k_1 \cdot C_C] \cdot C_A \cdot C_B = k_2 \cdot C_A \cdot C_B$$

În acest caz cinetica se reduce la o cinetică cunoscută cu doi reactanți.

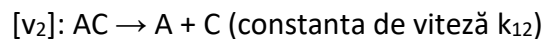
ii) Considerăm procesul catalitic ca un mecanism de reacție în care reactantul (A) reacționează reversibil cu catalizatorul (C) cu formarea unei specii intermediare cu reactivitate ridicată (AC). Acest intermediar va reacționa ireversibil cu cel de-al doilea reactant cu formarea produsilor de reacție (X) și (Y) cu regenerarea catalizatorului:



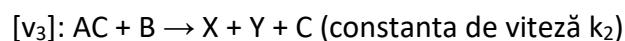
Se pot considera următoarele reacții chimice decuplate:



$$v_1 = k_{11} \cdot C_A \cdot C_C$$



$$v_2 = k_{12} \cdot C_{AC}$$



$$v_3 = k_2 \cdot C_{AC} \cdot C_B$$

Concentrația catalizatorului este constantă în timp, deci se poate considera ecuația de bilanț:

$$C_{C0} = C_C + C_{AC}$$

$$C_C = C_{C0} - C_{AC} \quad [1]$$

Specia intermediară AC este foarte reactivă, în consecință concentrația ei se poate considera constantă și foarte mică. Aplicăm aproximația stării staționare pentru specia intermediară AC:

$$\frac{dC_{AC}}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 = k_{11} \cdot C_A \cdot C_C - k_{12} \cdot C_{AC} - k_2 \cdot C_{AC} \cdot C_B = 0$$

$$k_{11} \cdot C_A \cdot C_C - k_{12} \cdot C_{AC} - k_2 \cdot C_{AC} \cdot C_B = 0 \quad [2]$$

Înlocuind relația [1] în relația [2] se obține:

$$k_{11} \cdot C_A \cdot (C_{C0} - C_{AC}) - k_{12} \cdot C_{AC} - k_2 \cdot C_{AC} \cdot C_B = 0$$

Din această relație se obține relația care exprimă concentrația intermediarului (AC):

$$C_{AC} = \frac{k_{11} \cdot C_{C0} \cdot C_A}{k_{11} \cdot C_A + k_2 \cdot C_B + k_{12}} \quad [3]$$

Profilul de variație a concentrației reactantului A în funcție de timp este:

$$v_A = -\frac{dC_{AC}}{dt} = v_1 - v_2 = k_{11} \cdot C_A \cdot C_C - k_{12} \cdot C_{AC} = k_{11} \cdot C_A \cdot [C_{C0} - C_{AC}] - k_{12} \cdot C_{AC} =$$

$$= k_{11} \cdot C_A \cdot C_{C0} - k_{11} \cdot C_A \cdot C_{AC} - k_{12} \cdot C_{AC} = k_{11} \cdot C_A \cdot C_{C0} - [k_{11} \cdot C_A + k_{12}] \cdot C_{AC}$$

$$v_A = k_{11} \cdot C_A \cdot C_{C0} - [k_{11} \cdot C_A + k_{12}] \cdot C_{AC} \quad [4]$$

Înlocuim relația [3] în relația [4] și obținem:

$$v_A = k_{11} \cdot C_A \cdot C_{C0} - [k_{11} \cdot C_A + k_{12}] \cdot C_{AC} = k_{11} \cdot C_A \cdot C_{C0} - [k_{11} \cdot C_A + k_{12}] \cdot \frac{k_{11} \cdot C_{C0} \cdot C_A}{k_{11} \cdot C_A + k_2 \cdot C_B + k_{12}} =$$

$$= \frac{k_{11} \cdot k_2 \cdot C_{C0} \cdot C_A \cdot C_B}{k_{11} \cdot C_A + k_2 \cdot C_B + k_{12}} = \frac{k_2 \cdot C_{C0} \cdot C_A \cdot C_B}{C_A + \frac{k_2}{k_{11}} \cdot C_B + \frac{k_{12}}{k_{11}}}$$

$$v_A = \frac{k_2 \cdot C_{C0} \cdot C_A \cdot C_B}{C_A + \frac{k_2}{k_{11}} \cdot C_B + \frac{k_{12}}{k_{11}}}$$

Se pot considera următoarele cazuri particulare:

a) dacă $k_{11} \gg k_2$ și $k_{11} \gg k_{12}$ avem:

$$v_A = \frac{k_2 \cdot C_{C0} \cdot C_A \cdot C_B}{C_A} = k_2 \cdot C_{C0} \cdot C_B$$

b) dacă $k_{11} \gg k_2$ și $k_{12}/k_{11} \gg C_{A0}$ avem:

$$v_A = \frac{k_2 \cdot C_{C0} \cdot C_A \cdot C_B}{\frac{k_{12}}{k_{11}}} = \frac{k_2 \cdot k_{11}}{k_{12}} \cdot C_{C0} \cdot C_A \cdot C_B$$

Modelarea matematică a reacțiilor catalitice omogene cu doi reactanți (mecanismul ii)

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea "5 Reacții catalitice" în worksheetul "2 catalitice 2 reactanți (ii)".

În figura 5.2.1. se prezintă variațiile concentrațiilor reactanților și produșilor de reacție în cazul cineticii reacțiilor catalitice omogene cu doi reactanți (mecanismul ii) pentru următorii parametri de modelare: $C_{A0}=1$ mol/L, $C_{B0}=1.2$ mol/L, $C_{C0}=0.01$ mol/L, $k_{11}=5$ L·mol⁻¹·min⁻¹, $k_{12}=0.025$ min⁻¹, $k_2=30$ L·mol⁻¹·min⁻¹.

Am considerat variația concentrației catalizatorului pe domeniul $C_{C0} \in [0.01-0.11 \text{ mol/L}]$ (figura 5.2.2.). În figurile 5.2.3. și 5.2.4. se prezintă variațiile corespunzătoare ale reactanților și produșilor de reacție.

Figura nr. 5.2.1. Cinetica reacțiilor catalitice omogene cu doi reactanți, mecanismul ii.

$(C_{A0}=1 \text{ mol/L}, C_{B0}=1.2 \text{ mol/L}, C_{C0}=0.01 \text{ mol/L},$
 $k_{11}=5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}, k_{12}=0.025 \text{ min}^{-1}, k_2=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$
 Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, C_{B0}, C_{C0}, k_{11}, k_{12}, k_2, t)$.

Scăderea concentrației reactanților A și B și creșterea concentrațiilor produșilor de reacție X și Y.

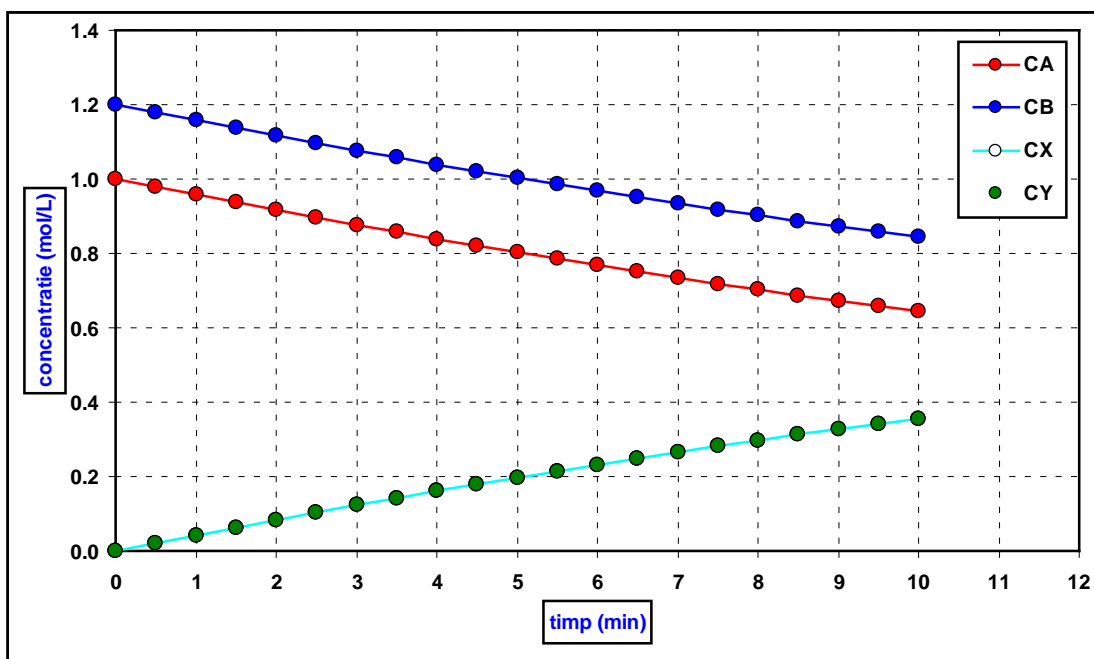


Figura nr. 5.2.2. Cinetica reacțiilor catalitice omogene cu doi reactanți, mecanismul ii.

$(C_{A0}=1 \text{ mol/L}, C_{B0}=1 \text{ mol/L}, k_{11}=5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}, k_{12}=0.025 \text{ min}^{-1}, k_2=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$
 Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, C_{B0}, C_{C0}, k_{11}, k_{12}, k_2, t)$.

Variația concentrației catalizatorului pe domeniul $C_{C0} \in [0.01-0.11 \text{ mol/L}]$.

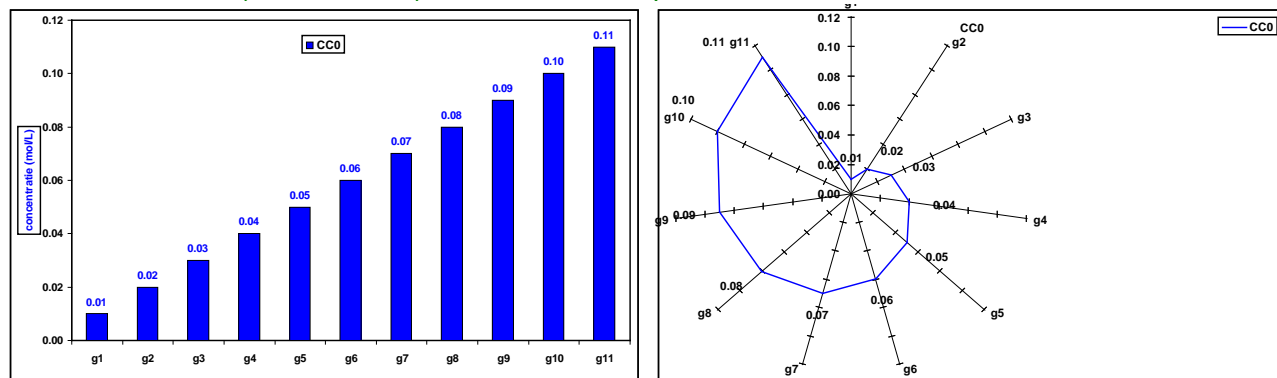


Figura nr. 5.2.3. Cinetica reacțiilor catalitice omogene cu doi reactanți, mecanismul ii.
 ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$, $C_{B0}=1 \text{ mol/L}$, $k_{11}=5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, $k_{12}=0.025 \text{ min}^{-1}$, $k_2=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
 Variația concentrației reactanților A și B în timp,
 în condițiile prezentate în figura 5.2.2.

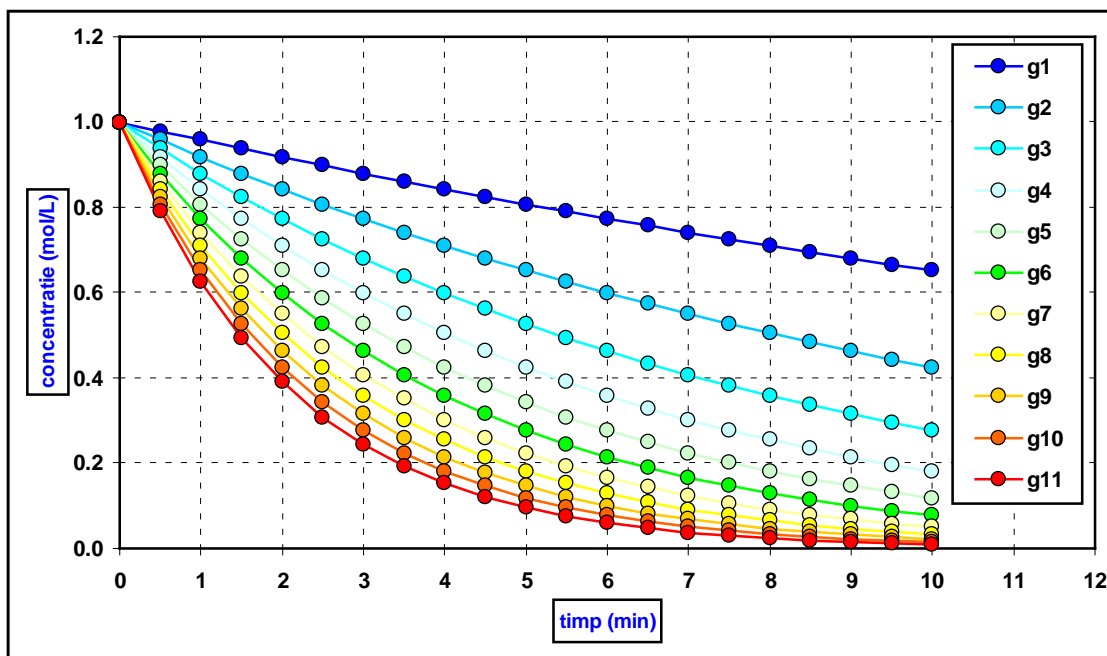
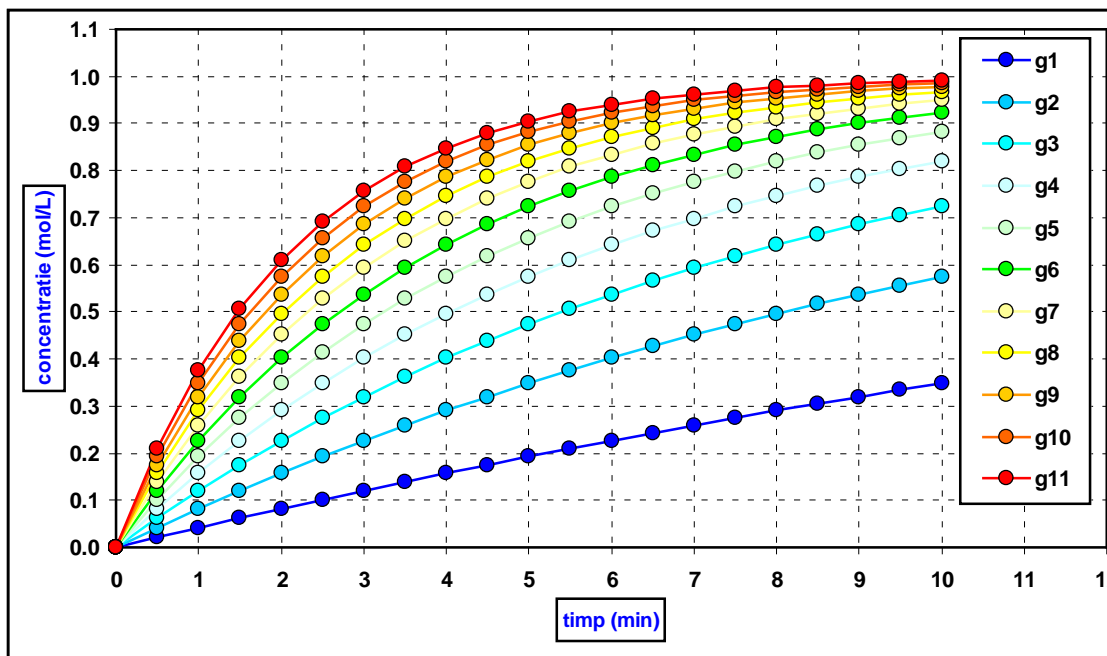
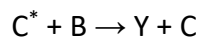


Figura nr. 5.2.4. Cinetica reacțiilor catalitice omogene cu doi reactanți, mecanismul ii.
 ($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$, $C_{B0}=1 \text{ mol/L}$, $k_{11}=5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, $k_{12}=0.025 \text{ min}^{-1}$, $k_2=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
 Variația concentrațiilor produsilor de reacție X și Y în timp,
 în condițiile prezentate în figura 5.2.2.



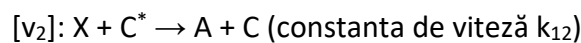
iii) Considerăm procesul catalitic ca un mecanism de reacție în care reactantul (A) reacționează reversibil cu catalizatorul (C) cu formarea unui produs de reacție (X) și a unei specii intermediare cu reactivitate ridicată (C^*). Acest intermediar va reacționa ireversibil cu cel de-al doilea reactant cu formarea celui de-al doilea produs de reacție (Y) și cu regenerarea catalizatorului (C):



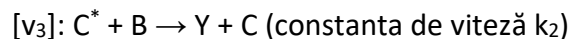
Se pot considera următoarele reacții chimice decuplate:



$$v_1 = k_{11} \cdot C_A \cdot C_C$$



$$v_2 = k_{12} \cdot C_X \cdot C_{C^*}$$



$$v_3 = k_2 \cdot C_{C^*} \cdot C_B$$

Concentrația catalizatorului este constantă în timp, deci se poate considera ecuația de bilant:

$$C_{C0} = C_C + C_{C^*}$$

$$C_C = C_{C0} - C_{C^*} \quad [1]$$

Aplicăm aproximația stării staționare pentru specia intermediară C^* :

$$\frac{dC_{C^*}}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 = k_{11} \cdot C_A \cdot C_C - k_{12} \cdot C_X \cdot C_{C^*} - k_2 \cdot C_{C^*} \cdot C_B = 0$$

$$k_{11} \cdot C_A \cdot C_C - k_{12} \cdot C_X \cdot C_{C^*} - k_2 \cdot C_{C^*} \cdot C_B = 0$$

Considerăm relația [1] și obținem:

$$k_{11} \cdot C_A \cdot (C_{C0} - C_{C^*}) - k_{12} \cdot C_X \cdot C_{C^*} - k_2 \cdot C_{C^*} \cdot C_B = 0$$

Se obține concentrația speciei intermediare C^* sub forma:

$$C_{C^*} = \frac{k_{11} \cdot C_A \cdot C_{C_0}}{k_{11} \cdot C_A + k_{12} \cdot C_X + k_2 \cdot C_B} \quad [2]$$

Profilul de variație a concentrației reactantului A în funcție de timp este:

$$\begin{aligned} v_A &= -\frac{dC_{AC}}{dt} = v_1 - v_2 = k_{11} \cdot C_A \cdot C_C - k_{12} \cdot C_X \cdot C_{C^*} = k_{11} \cdot C_A \cdot (C_{C_0} - C_{C^*}) - k_{12} \cdot C_X \cdot C_{C^*} = \\ &= k_{11} \cdot C_A \cdot C_{C_0} - [k_{11} \cdot C_A + k_{12} \cdot C_X] \cdot C_{C^*} \end{aligned}$$

În această relație, înlocuim concentrația C_{C^*} conform relației [2] și obținem:

$$v_A = k_{11} \cdot C_A \cdot C_{C_0} - [k_{11} \cdot C_A + k_{12} \cdot C_X] \cdot C_{C^*} = k_{11} \cdot C_A \cdot C_{C_0} - [k_{11} \cdot C_A + k_{12} \cdot C_X] \cdot \frac{k_{11} \cdot C_A \cdot C_{C_0}}{k_{11} \cdot C_A + k_{12} \cdot C_X + k_2 \cdot C_B}$$

După rearanjarea și simplificarea unor termeni se obține relația finală care descrie viteza de reacție a reactantului A în forma:

$$v_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_{11} \cdot k_2 \cdot C_{C_0} \cdot C_A \cdot C_B}{k_{11} \cdot C_A + k_{12} \cdot C_X + k_2 \cdot C_B} = \frac{k_2 \cdot C_{C_0} \cdot C_A \cdot C_B}{C_A + \frac{k_2}{k_{11}} \cdot C_B + \frac{k_{12}}{k_{11}} \cdot C_X}$$

Modelarea matematică a reacțiilor catalitice omogene cu doi reactanți (mecanismul iii)

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “5 Reacții catalitice” în worksheetul “3 catalitice 2 reactanți (iii)”.

În figura 5.2.5. se prezintă variațiile concentrațiilor reactanților și produșilor de reacție în cazul cineticii reacțiilor catalitice omogene cu doi reactanți (mecanismul iii) pentru următorii parametri de modelare: $C_{A0}=1$ mol/L, $C_{B0}=1.2$ mol/L, $C_{C0}=0.01$ mol/L, $k_{11}=5$ L·mol⁻¹·min⁻¹, $k_{12}=0.025$ L·mol⁻¹·min⁻¹, $k_2=30$ L·mol⁻¹·min⁻¹.

Am considerat variația concentrației catalizatorului pe domeniul $C_{C0} \in [0.01-0.11$ mol/L] (figura 5.2.6.). În figurile 5.2.7. și 5.2.8. se prezintă variațiile corespunzătoare ale reactanților și produșilor de reacție.

Figura nr. 5.2.5. Cinetica reacțiilor catalitice omogene cu doi reactanți, mecanismul iii.

$(C_{A0}=1 \text{ mol/L}, C_{B0}=1.2 \text{ mol/L}, C_{C0}=0.01 \text{ mol/L},$
 $k_{11}=5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}, k_{12}=0.025 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}, k_2=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, C_{B0}, C_{C0}, k_{11}, k_{12}, k_2, t)$.

Scăderea concentrației reactanților A și B și creșterea concentrațiilor produșilor de reacție X și Y.

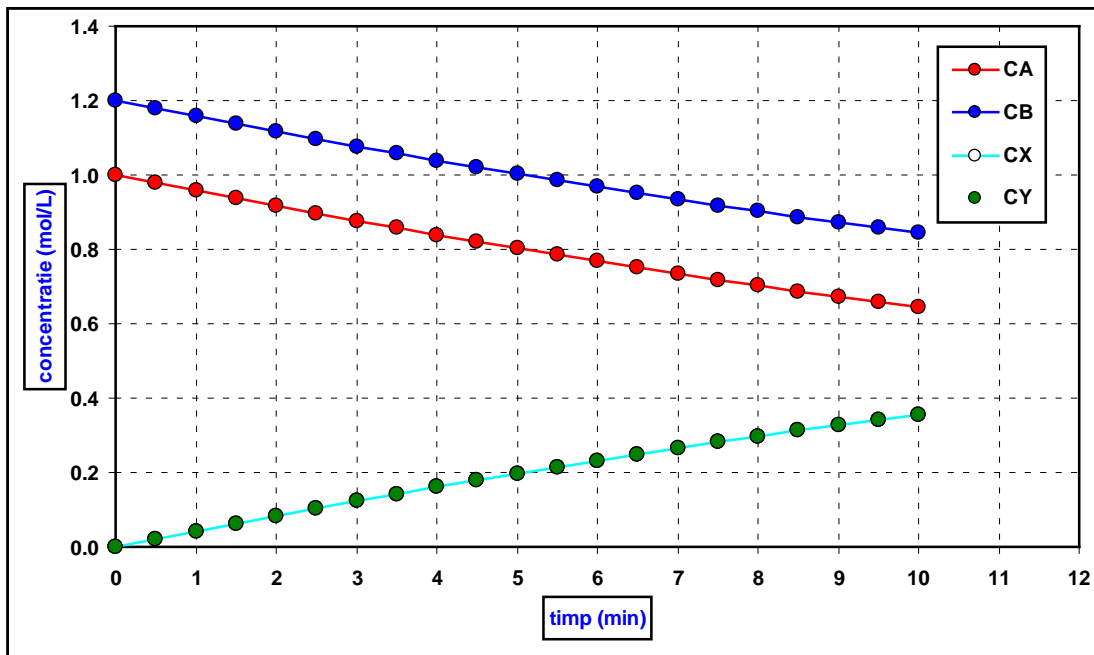


Figura nr. 5.2.6. Cinetica reacțiilor catalitice omogene cu doi reactanți, mecanismul iii.

$(C_{A0}=1 \text{ mol/L}, C_{B0}=1 \text{ mol/L}, k_{11}=5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}, k_{12}=0.025 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}, k_2=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, C_{B0}, C_{C0}, k_{11}, k_{12}, k_2, t)$.

Variația concentrației catalizatorului pe domeniul $C_{C0} \in [0.01-0.11 \text{ mol/L}]$.

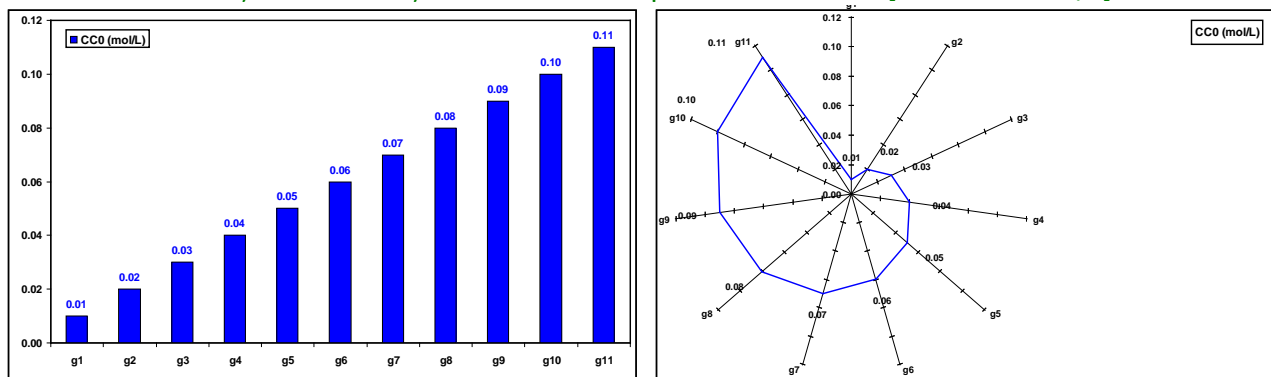


Figura nr. 5.2.7. Cinetica reacțiilor catalitice omogene cu doi reactanți,
mecanismul iii.

($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$, $C_{B0}=1 \text{ mol/L}$, $k_{11}=5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, $k_{12}=0.025 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, $k_2=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
Variația concentrației reactanților A și B în timp,
în condițiile prezentate în figura 5.2.6.

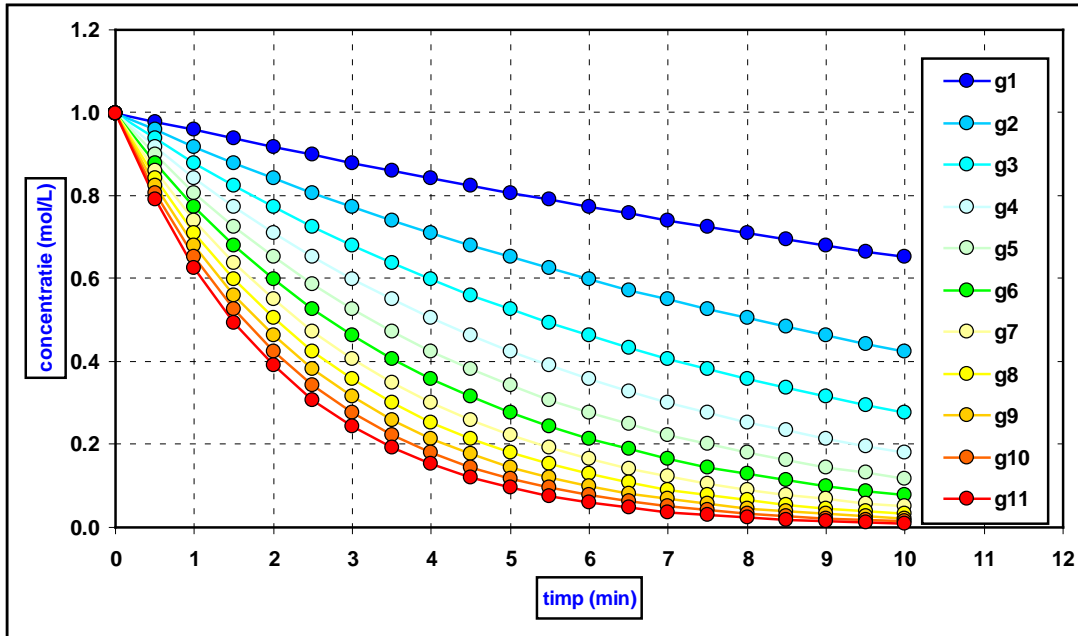
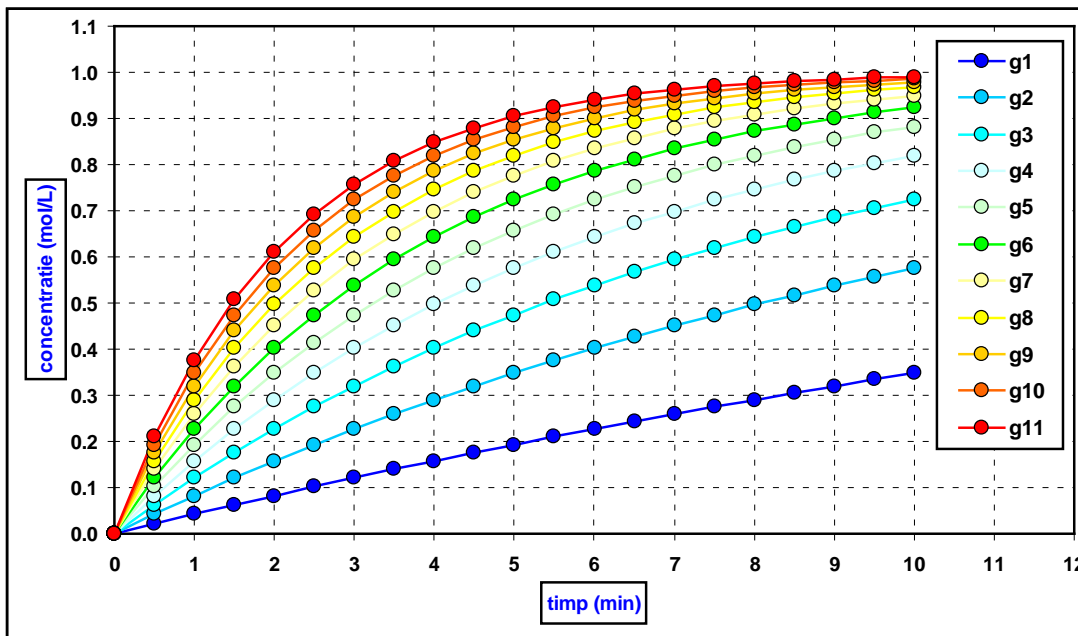


Figura nr. 5.2.8. Cinetica reacțiilor catalitice omogene cu doi reactanți,
mecanismul iii.

($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$, $C_{B0}=1 \text{ mol/L}$, $k_{11}=5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, $k_{12}=0.025 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, $k_2=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
Variația concentrațiilor produsilor de reacție X și Y în timp,
în condițiile prezentate în figura 5.2.6.



5.3. Reacții autocatalitice

Reacțiile autocatalitice sunt reacțiile catalitice în care rolul catalizatorului este jucat de un produs de reacție. În acest caz, concentrația catalizatorului nu mai este constantă, aceasta va crește în timp.



Viteza de reacție a procesului catalizat se poate scrie în forma:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_C$$

Considerăm C_{A0} și C_{C0} concentrațiile inițiale ale reactantului A și a catalizatorului C. După un anumit timp de la demararea reacției chimice, concentrația reactantului A va scădea cu x iar concentrația catalizatorului va crește cu x :

$$C_{A0} = C_A + x$$

$$C_A = C_{A0} - x$$

$$C_C = C_{C0} + x$$

Viteza procesului autocatalitic va fi dată de relația:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{d(C_{A0} - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_C = k \cdot (C_{A0} - x) \cdot (C_{C0} + x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (C_{A0} - x) \cdot (C_{C0} + x)$$

$$\int_{x=0}^{x=x} \frac{dx}{(C_{A0} - x) \cdot (C_{C0} + x)} = k \int_{t=0}^{t=t} dt$$

Pentru rezolvarea acestei ecuații realizăm într-o primă etapă descompunerea numitorului:

$$\frac{1}{(C_{A0} - x) \cdot (C_{C0} + x)} = \frac{A}{(C_{A0} - x)} + \frac{B}{(C_{C0} + x)} = \frac{1}{(a - x) \cdot (c + x)} = \frac{A}{(a - x)} + \frac{B}{(c + x)}$$

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

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

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

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

$$A = B$$

$$A \cdot c + A \cdot a = 1$$

$$A \cdot (c + a) = 1$$

$$A = B = \frac{1}{a + c}$$

$$\int_{x=0}^{x=x} \frac{dx}{(C_{A0} - x) \cdot (C_{C0} + x)} = k \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\int_{x=0}^{x=x} \frac{dx}{a - x} + \int_{x=0}^{x=x} \frac{dx}{c + x} = k \cdot (a + c) \int_{t=0}^{t=t} dt$$

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

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

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

Din această relație se obține:

$$x(t) = \frac{e^{k \cdot (a + c) \cdot t} - 1}{\frac{1}{c} + \frac{1}{a} \cdot e^{k \cdot (a + c) \cdot t}} = \frac{e^{k \cdot (C_{A0} + C_{C0}) \cdot t} - 1}{\frac{1}{C_{C0}} + \frac{1}{C_{A0}} \cdot e^{k \cdot (C_{A0} + C_{C0}) \cdot t}}$$

Se obține profilul de variație a concentrației reactantului A în funcție de timp:

$$C_A = C_{A0} - x = \frac{a + c}{1 + \frac{c}{a} \cdot e^{k \cdot (a + c) \cdot t}} = \frac{C_{A0} + C_{C0}}{1 + \frac{C_{C0}}{C_{A0}} \cdot e^{k \cdot (C_{A0} + C_{C0}) \cdot t}}$$

$$C_A(t) = \frac{C_{A0} + C_{C0}}{1 + \frac{C_{C0}}{C_{A0}} \cdot e^{k \cdot (C_{A0} + C_{C0}) \cdot t}}$$

În cazul reacțiilor autocatalitice în care unul dintre produșii de reacție joacă rolul catalizatorului, concentrația acestuia va crește în timp și ca urmare reacția va fi autoaccelerată pentru o primă perioadă de timp. În a doua perioadă de timp, viteza de reacție va scădea ca urmare a scăderii concentrațiilor reactanților. Acest raționament arată faptul că există un anumit moment de timp la care viteza reacției chimice va înregistra o valoare maximă.

Se pune problema determinării momentului de timp la care se înregistrează valoarea maximă a vitezei de reacție, în baza careia să se poată determina atât maximul vitezei de reacție cât și valoarea corespunzătoare a concentrației reactantului.

Se pornește de la ecuația care permite determinarea profilului de variație în timp a concentrației reactantului A:

$$C_A(t) = \frac{C_{A0} + C_{C0}}{1 + \frac{C_{C0}}{C_{A0}} \cdot e^{k \cdot (C_{A0} + C_{C0}) \cdot t}} = (C_{A0} + C_{C0}) \cdot \frac{1}{1 + \frac{C_{C0}}{C_{A0}} \cdot e^{k \cdot (C_{A0} + C_{C0}) \cdot t}} \quad [1]$$

Prin derivare în funcție de timp se obține profilul de variație a vitezei de reacție raportată la reactantul A. Utilizăm următoarele formule de derivare a funcțiilor:

$$(a \cdot f(t))' = a \cdot f'(t)$$

$$(e^{f(t)})' = e^{f(t)} \cdot f'(t)$$

$$\left(\frac{1}{f(t)}\right)' = -\frac{f'(t)}{f^2(t)}$$

$$\left(\frac{f(t)}{g(t)}\right)' = -\frac{f'(t) \cdot g(t) - f(t) \cdot g'(t)}{g^2(t)}$$

$$f(t) = \frac{1}{1 + \frac{C_{C0}}{C_{A0}} \cdot e^{k \cdot (C_{A0} + C_{C0}) \cdot t}}$$

Se obține profilul de variație a vitezei de reacție raportată la reactantul A în forma:

$$v_A(t) = -\frac{dC_A}{dt} = -(C_{A0} + C_{C0}) \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{C_{C0}}{C_{A0}} \cdot e^{k \cdot (C_{A0} + C_{C0}) \cdot t}} \right) = -\frac{C_{C0} \cdot k \cdot (C_{A0} + C_{C0})^2}{C_{A0}} \cdot \frac{e^{k \cdot (C_{A0} + C_{C0}) \cdot t}}{\left[1 + \frac{C_{C0}}{C_{A0}} \cdot e^{k \cdot (C_{A0} + C_{C0}) \cdot t} \right]^2}$$

$$v_A(t) = -\frac{C_{C0} \cdot k \cdot (C_{A0} + C_{C0})^2}{C_{A0}} \cdot \frac{e^{k \cdot (C_{A0} + C_{C0}) \cdot t}}{\left[1 + \frac{C_{C0}}{C_{A0}} \cdot e^{k \cdot (C_{A0} + C_{C0}) \cdot t} \right]^2} = -\frac{C_{C0} \cdot k \cdot (C_{A0} + C_{C0})^2}{C_{A0}} \cdot \frac{f(t)}{g(t)} \quad [2]$$

Pentru a determina momentul de timp la care se înregistrează valoarea maximă a vitezei de reacție, se anulează derivata vitezei de reacție în raport cu timpul:

$$\frac{dv(t)}{dt} = 0$$

După efectuarea calculelor se obține:

$$t_{\max} = \frac{1}{k \cdot (C_{A0} + C_{C0})} \cdot \ln \frac{C_{A0}}{C_{C0}} \quad [3]$$

Valoarea vitezei maxime de reacție se poate determina introducând timpul conform relației [3] în relația [2].

Pentru a determina valoarea concentrației reactantului A la care se înregistrează valoarea maximă a vitezei de reacție, înlocuim timpul conform relației [3] în profilul de variație a concentrației reactantului A în funcție de timp (relația [1]). Se obține:

$$C_A(\max) = (C_{A0} + C_{C0}) \cdot \frac{1}{1 + \frac{C_{C0}}{C_{A0}} \cdot e^{k \cdot (C_{A0} + C_{C0}) \cdot t}} = (C_{A0} + C_{C0}) \cdot \frac{1}{1 + \frac{C_{C0}}{C_{A0}} \cdot e^{k \cdot (C_{A0} + C_{C0}) \cdot \frac{1}{k \cdot (C_{A0} + C_{C0})} \cdot \ln \frac{C_{A0}}{C_{C0}}}}$$

$$C_A(\max) = (C_{A0} + C_{C0}) \cdot \frac{1}{1 + \frac{C_{C0}}{C_{A0}} \cdot e^{k \cdot (C_{A0} + C_{C0}) \cdot \frac{1}{k \cdot (C_{A0} + C_{C0})} \cdot \ln \frac{C_{A0}}{C_{C0}}}} = \frac{C_{A0} + C_{C0}}{2}$$

$$C_A(\max) = \frac{C_{A0} + C_{C0}}{2}$$

S-a avut în vedere relația matematică: $e^{\ln x} = x$

Modelarea matematică a reacțiilor autocatalitice

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “5 Reacții catalitice” în worksheetul “4 autocatalitice”.

În figura 5.3.1. se prezintă variațiile concentrațiilor reactanților și produșilor de reacție în cazul cineticii reacțiilor autocatalitice pentru următorii parametri de modelare: $C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{C0}=0.01 \text{ mol/L}$; $k=1.10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Am considerat variația constantei de viteză pe domeniul $k \in [0.01-1.10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$ (figura 5.3.2.). În figurile 5.3.3. și 5.3.4. se prezintă variațiile corespunzătoare ale reactanților și produșilor de reacție.

Figura nr. 5.3.1. Cinetica reacțiilor autocatalitice omogene cu un singur reactant.

($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{C0}=0.01 \text{ mol/L}$; $k=1.10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, C_{C0}, k, t)$.

Scăderea concentrației reactantului A și creșterea concentrației produsului de reacție P.

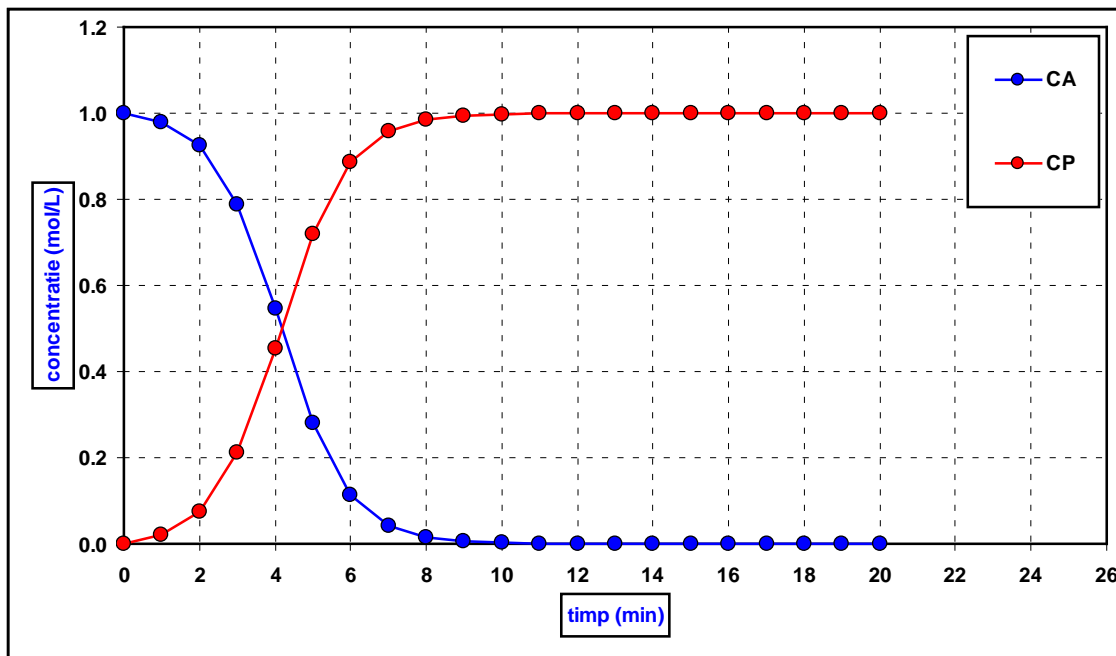


Figura nr. 5.3.2. Cinetica reacțiilor autocatalitice omogene cu un singur reactant.

($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{C0}=0.01 \text{ mol/L}$)

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, C_{C0}, k, t)$.

Variația constantei de viteză pe domeniul $k \in [0.01-1.10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$.

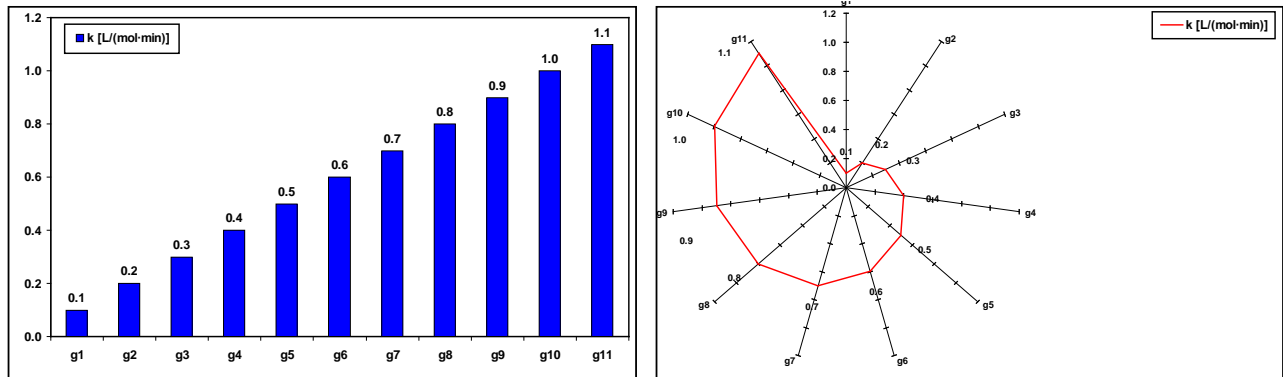


Figura nr. 5.3.3. Cinetica reacțiilor autocatalitice omogene cu un singur reactant.

($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{C0}=0.01 \text{ mol/L}$)

Variațiile concentrației reactantului A în timp,

în condițiile prezentate în figura 5.3.2.

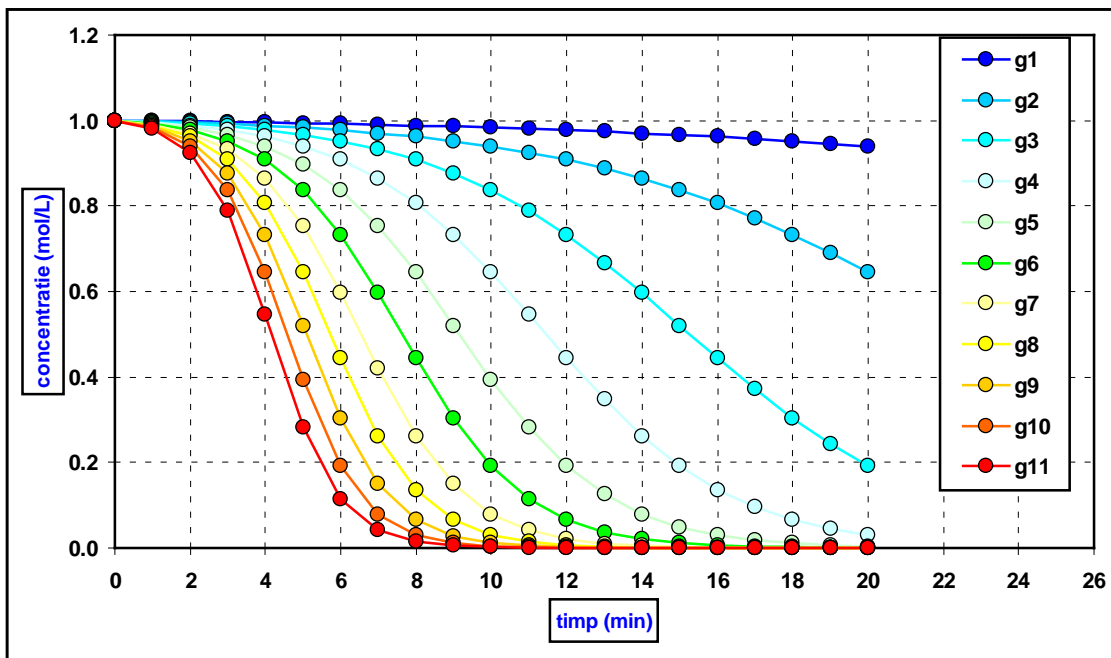
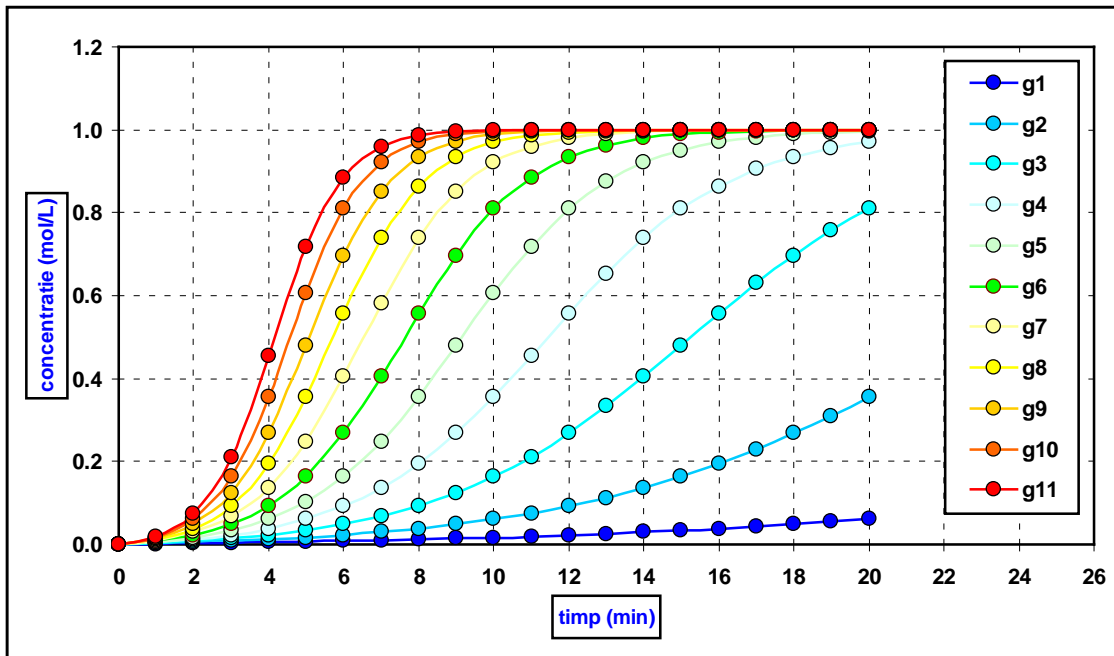


Figura nr. 5.3.4. Cinetica reacțiilor autocatalitice omogene cu un singur reactant.
($C_{A0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{C0}=0.01 \text{ mol/L}$)

Variațiile concentrației produsului de reacție P în timp,
în condițiile prezentate în figura 5.3.2.



6. CINETICA REACȚIILOR ENZIMATICE

6.1. Cinetica reacțiilor enzimatică cu un substrat

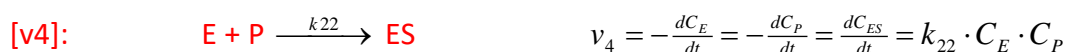
Reacția enzimatică dintre un substrat și o enzimă cu formarea unui produs de reacție (Baldea, 2002) poate fi considerată o reacție de echilibru și poate fi simbolizată astfel:



În cadrul mecanismului de reacție se poate considera existența unei specii intermediare între substrat și enzima ES. Reacția enzimatică se poate considera astfel ca o sumă de două echilibre chimice:



Considerăm decuplarea acestor echilibre în 4 reacții ireversibile:



Concentrația inițială a substratului este mult mai mare comparativ cu concentrația inițială a enzimei $C_{S0} \gg C_{E0}$. Concentrația enzimei libere însumată cu concentrația enzimei prinsă în specia intermediară ES trebuie să fie egală cu concentrația inițială a enzimei.

$$C_{S0} = C_S + C_P \quad \boxed{C_P = C_{S0} - C_S} \quad [1]$$

$$C_{E0} = C_E + C_{ES} \quad \boxed{C_E = C_{E0} - C_{ES}} \quad [2]$$

Pentru specia intermediară ES aplicăm aproximația stării staționare (considerăm o concentrație constantă, foarte mică, nesemnificativă, a speciei intermediare):

$$\frac{dC_{ES}}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 + v_4 = 0$$

$$\boxed{k_{11} \cdot C_S \cdot C_E - k_{12} \cdot C_{ES} - k_{21} \cdot C_{ES} + k_{22} \cdot C_E \cdot C_P = 0} \quad [3]$$

Înlocuim relațiile [1] și [2] în relația [3] și obținem:

$$k_{11} \cdot C_S \cdot (C_{E0} - C_{ES}) - k_{12} \cdot C_{ES} - k_{21} \cdot C_{ES} + k_{22} \cdot (C_{E0} - C_{ES}) \cdot (C_{S0} - C_S) = 0$$

Din această relație se determină C_{ES} :

$$C_{ES} = C_{E0} \cdot \frac{(k_{11} - k_{22}) \cdot C_S + k_{22} \cdot C_{S0}}{(k_{11} - k_{22}) \cdot C_S + k_{22} \cdot C_{S0} + (k_{12} + k_{21})} \quad [4]$$

Determinăm profilul de variație a concentrației substratului C_S în funcție de timp:

$$v = -\frac{dC_S}{dt} = v_1 - v_2 = k_{11} \cdot C_S \cdot C_E - k_{12} \cdot C_{ES} \quad [5]$$

În această relație înlocuim pe C_E conform relației [2] și pe C_{ES} conform relației [4] și obținem:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{dC_S}{dt} = k_{11} \cdot C_S \cdot (C_{E0} - C_{ES}) - k_{12} \cdot C_{ES} = k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} - (k_{11} \cdot C_S + k_{12}) \cdot C_{ES} = \\ &= k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} - (k_{11} \cdot C_S + k_{12}) \cdot C_{E0} \cdot \frac{(k_{11} - k_{22}) \cdot C_S + k_{22} \cdot C_{S0}}{(k_{11} - k_{22}) \cdot C_S + k_{22} \cdot C_{S0} + (k_{12} + k_{21})} \end{aligned}$$

După rearanjarea termenilor se ajunge la relația:

$$\frac{v}{C_{E0}} = \frac{(k_{11} \cdot k_{21} + k_{12} \cdot k_{22}) \cdot C_S - k_{12} \cdot k_{22} \cdot C_{S0}}{(k_{11} - k_{22}) \cdot C_S + k_{22} \cdot C_{S0} + (k_{12} + k_{21})}$$

Dacă procesul enzimatic este ireversibil, considerăm $k_{22}=0$ iar profilul de variație devine:

$$\frac{v}{C_{E0}} = \frac{k_{11} \cdot k_{21} \cdot C_S}{k_{11} \cdot C_S + (k_{12} + k_{21})} = \frac{k_{21} \cdot C_S}{C_S + \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}}}$$

$$v = -\frac{dC_S}{dt} = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}}} = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M} \quad [6]$$

$$k_M = \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}} \text{ reprezintă constanta lui Michaelis}$$

Variația concentrației substratului S în funcție de timp se poate determina prin rezolvarea ecuației diferențiale [6] sau prin aproximarea RK4.

Determinarea valorii constantei lui Michaelis are la bază liniarizarea ecuației cinetice a mecanismului reacțiilor enzimatice (liniarizarea Lineweaver – Burk a relației Michaelis – Menten):

$$v = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}}} = \frac{[k_{21} \cdot C_{E0}] \cdot C_S}{C_S + k_M} = \frac{v_S \cdot C_S}{C_S + k_M}$$

$$v = \frac{v_S \cdot C_S}{C_S + k_M}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{C_S + k_M}{v_S \cdot C_S}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{C_S}{v_S \cdot C_S} + \frac{k_M}{v_S \cdot C_S}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_S} + \frac{k_M}{v_S \cdot C_S}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_S} + \frac{k_M}{v_S} \cdot \frac{1}{C_S}$$

Considerăm modelul de regresie liniară:

$$y = a + b \cdot x$$

$$y = \frac{1}{v}$$

$$x = \frac{1}{C_S}$$

$$a = \frac{1}{v_S}$$

→

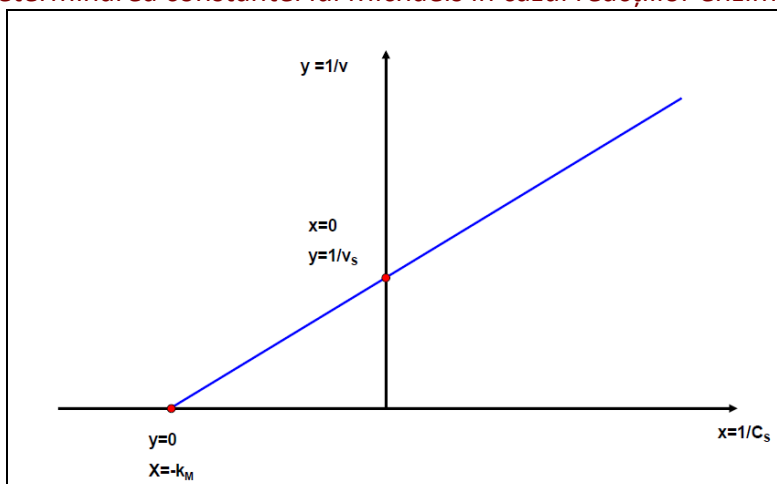
$$v_S = \frac{1}{a}$$

$$b = \frac{k_M}{v_S}$$

→

$$k_M = b \cdot v_S = \frac{b}{a}$$

Figura nr. 6.1.1. Determinarea constantei lui Michaels în cazul reacțiilor enzimatice cu un substrat



Modelarea matematică a cineticii reacțiilor enzimatice cu un substrat

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “6 Reacții enzimatic 1S” în worksheetul “1 enzimatic 1S”.

În figura 6.1.2. se prezintă variațiile concentrațiilor substratului și produsului de reacție în cazul cineticii reacțiilor enzimatice cu un substrat pentru următoarele valori de modelare: $C_{S0}=1$ mol/L; $C_{E0}=0.09$ mol/L; $k_{11}=10$ L·mol⁻¹·min⁻¹; $k_{12}=0.1$ min⁻¹; $k_{21}=50$ min⁻¹; $k_{22}=0$ L·mol⁻¹·min⁻¹.

În cazul variației concentrației enzimei pe domeniul $C_{E0} \in [0.01-0.11$ mol/L] (figura 6.1.3.), se înregistrează variațiile concentrației substratului prezentate în figura 6.1.4. și variațiile concentrației corespunzătoare produsului de reacție prezentate în figura 6.1.5.

Figura nr. 6.1.2. Cinetica reacțiilor enzimatiche cu un substrat

($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.09 \text{ mol/L}$;

$k_{11}=10 \text{ L}^{n-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}^{n-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{S0}, C_{E0}, k_{11}, k_{12}, k_{21}, t)$.

Scăderea concentrației reactantului S și creșterea concentrației produsului de reacție P.

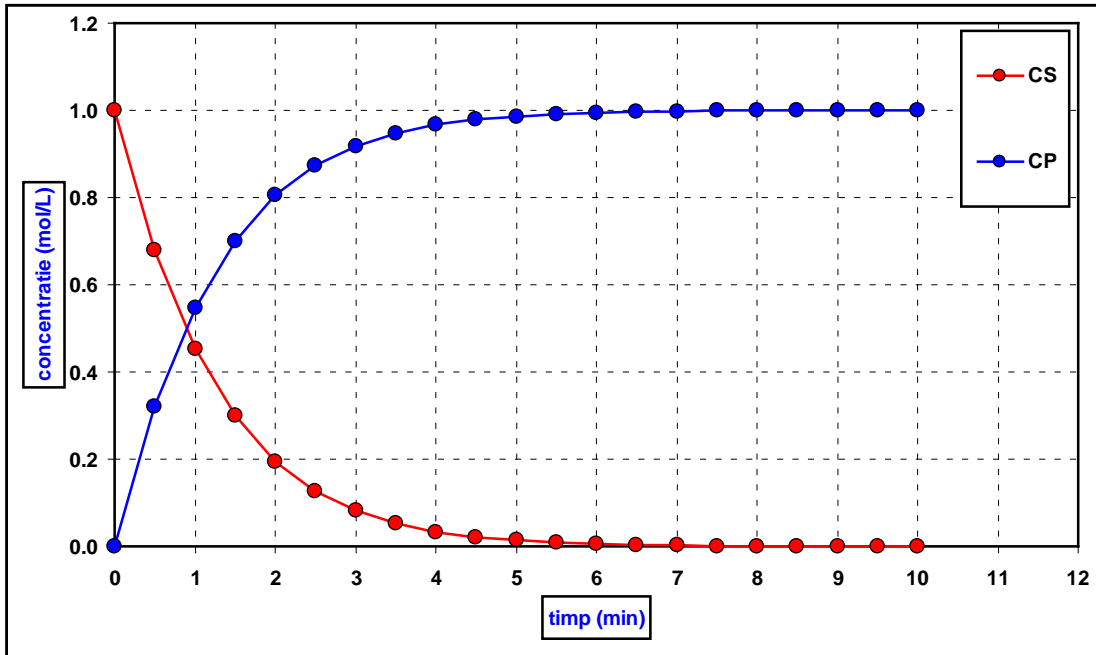


Figura nr. 6.1.3. Cinetica reacțiilor enzimatiche cu un substrat

($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}^{n-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}^{n-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{S0}, C_{E0}, k_{11}, k_{12}, k_{21}, t)$.

Variația concentrației enzimelor pe domeniul $C_{E0} \in [0.01-0.11 \text{ mol/L}]$.

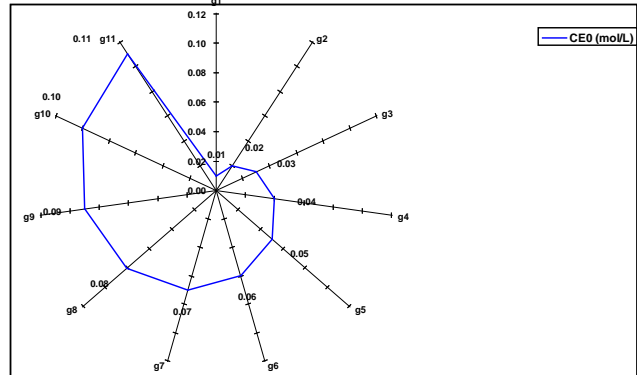
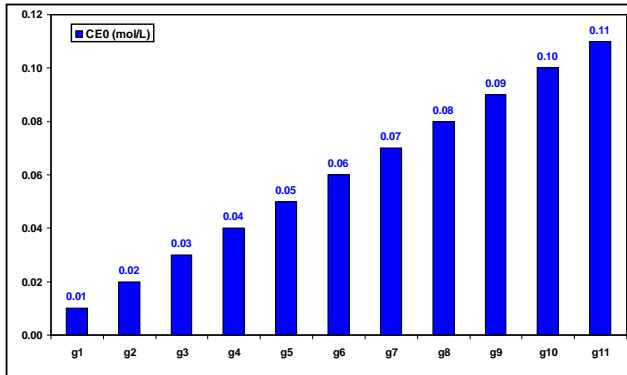


Figura nr. 6.1.4. Cinetica reacțiilor enzimatice cu un substrat
 ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}^{n-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}^{n-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n}$).
 Variațiile concentrației substratului S în timp,
 în condițiile prezentate în figura 6.1.3.

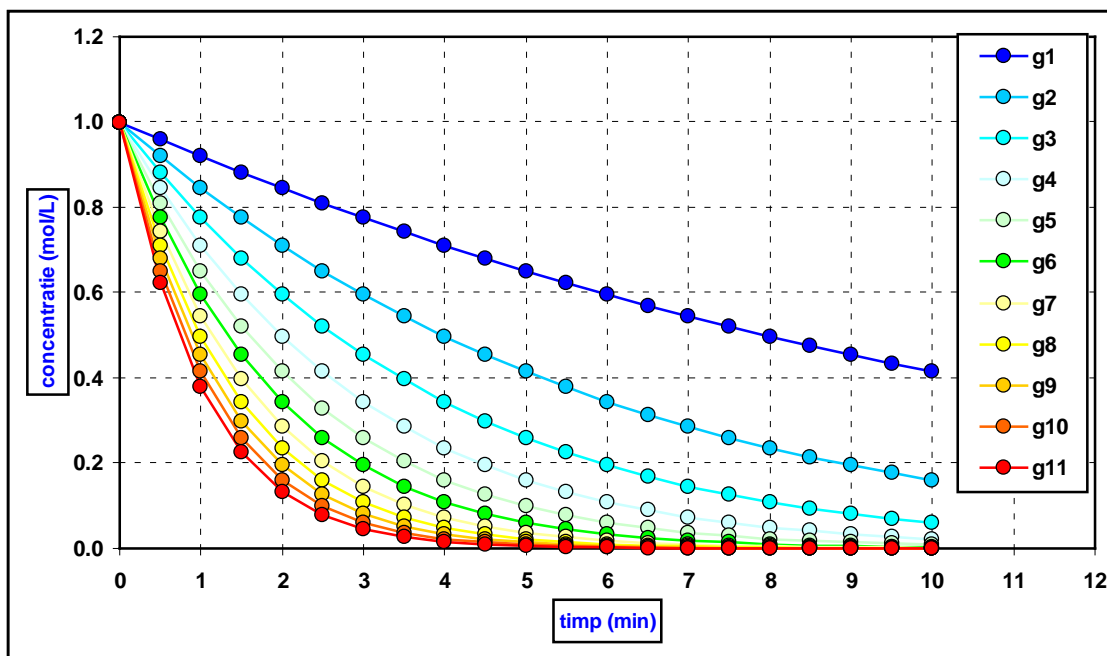
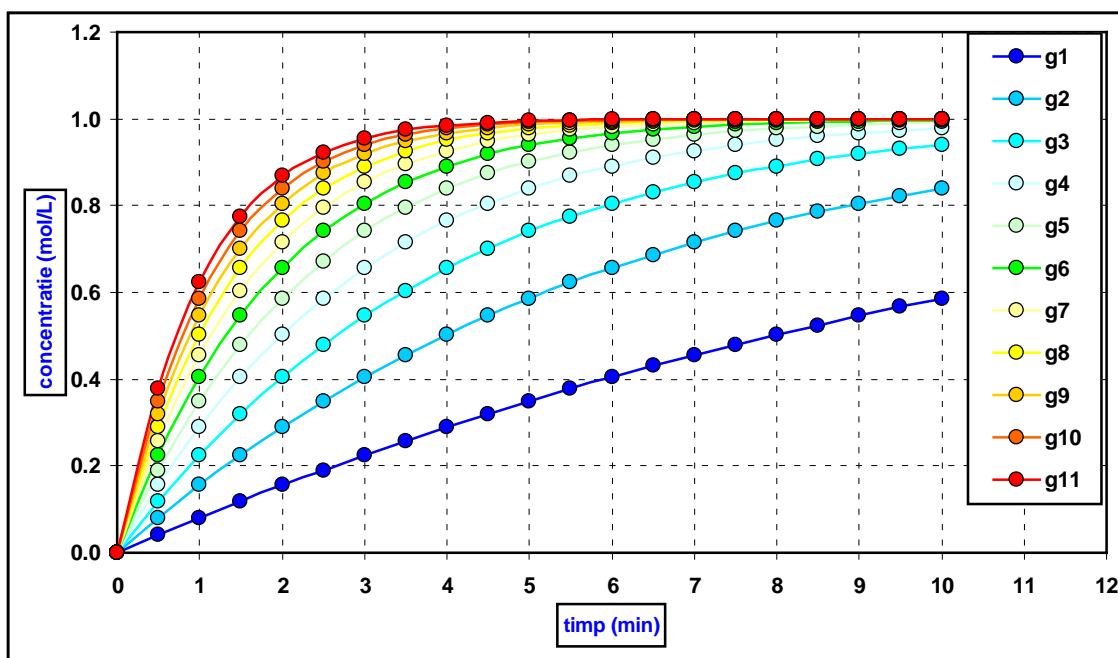


Figura nr. 6.1.5. Cinetica reacțiilor enzimatice cu un substrat
 ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}^{n-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}^{n-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{1-n}$).
 Variațiile concentrației produsului de reacție P în timp,
 în condițiile prezentate în figura 6.1.3.



6.2. Inhibarea reacțiilor enzimaticice

Sunt situații în care activitatea enzimatică este inhibată (diminuată) datorita unor compuși denumiți inhibitori (I). Aceștia interferă în mecanismul procesului enzimatic prin două mecanisme diferite.

În mecanismul de inhibare competitiv, inhibitorul inactivează enzima acționând direct asupra acesteia cu formarea unui complex EI. Denumirea de inactivare competitivă face referire la faptul că datorită acțiunii enzimei asupra substratului și datorită acțiunii inhibitorului asupra enzimei, apare o anumită competiție între substrat și inhibitor în sensul acțiunii lor asupra enzimei.

În mecanismul de inhibare necompetitiv, inhibitorul nu intră în competiție cu substratul în sensul interacțiunii cu enzima. În acest caz inhibitorul acționează asupra complexului enzimatic dintre enzimă și substrat ducând la blocarea acestuia și implicit la blocarea formării produsului de reacție.

Inhibarea reacțiilor enzimaticice poate decurge prin intermediul ambelor mecanisme sau prin combinarea lor. Tratarea inhibării reacțiilor enzimaticice se realizează prin introducerea suplimentară în cadrul mecanismului a unui echilibru chimic în care este implicat inhibitorul.

6.2.1. Inhibarea competitivă a reacțiilor enzimaticice

În cadrul mecanismului de reacție se introduce suplimentar un echilibru chimic între inhibitor și enzimă. Inhibitorul va fi în competiție cu substratul în cazul acționării asupra enzimei:



Considerăm decuplarea acestor echilibre în 6 reacții ireversibile:



Concentrația inițială a substratului este mult mai mare comparativ cu concentrația inițială a enzimei $C_{S0} \gg C_{E0}$. Concentrația inițială a enzimei este suma dintre concentrația liberă de enzimă și concentrațiile enzimei prinsă în speciile intermediare ES și EI:

$$C_{S0} \gg C_{E0}$$

$$C_{E0} = C_E + C_{ES} + C_{EI} \quad \boxed{C_E = C_{E0} - C_{ES} - C_{EI}}$$

$$C_{I0} = C_I + C_{EI}$$

Considerăm formarea ireversibilă a produsului de reacție. Deci $k_{22} = 0$

În cadrul mecanismului de inhibare competitivă a reacțiilor enzimatice avem două specii intermediare ES și EI. Aplicăm aproximația stării intermediare pentru fiecare dintre acestea.

$$\boxed{\frac{dC_{ES}}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 = 0}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{ES}}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 &= k_{11} \cdot C_S \cdot C_E - k_{12} \cdot C_{ES} - k_{21} \cdot C_{ES} = k_{11} \cdot C_S \cdot (C_{E0} - C_{ES} - C_{EI}) - k_{12} \cdot C_{ES} - k_{21} \cdot C_{ES} = \\ &= k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} - [k_{11} \cdot C_S + k_{12} + k_{21}] \cdot C_{ES} - k_{11} \cdot C_S \cdot C_{EI} = 0 \end{aligned}$$

$$\boxed{k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} - [k_{11} \cdot C_S + k_{12} + k_{21}] \cdot C_{ES} - k_{11} \cdot C_S \cdot C_{EI} = 0} \quad [1]$$

$$\boxed{\frac{dC_{EI}}{dt} = v_5 - v_6 = 0}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{EI}}{dt} = v_5 - v_6 &= k_{31} \cdot C_I \cdot C_E - k_{32} \cdot C_{EI} = k_{31} \cdot C_I \cdot (C_{E0} - C_{ES} - C_{EI}) - k_{32} \cdot C_{EI} = \\ &= k_{31} \cdot C_I \cdot C_{E0} - k_{31} \cdot C_I \cdot C_{ES} - [k_{31} \cdot C_I + k_{32}] \cdot C_{EI} = 0 \end{aligned}$$

$$\boxed{k_{31} \cdot C_I \cdot C_{E0} - k_{31} \cdot C_I \cdot C_{ES} - [k_{31} \cdot C_I + k_{32}] \cdot C_{EI} = 0} \quad [2]$$

Relațiile [1] și [2] formează un sistem de ecuații liniare cu necunoscutele C_{ES} și C_{EI} . Acesta poate fi rezolvat prin una dintre metodele cunoscute: metoda reducerii, metoda substituției sau [metoda lui Cramer](#).

$$\begin{cases} [k_{11} \cdot C_S + k_{12} + k_{21}] \cdot C_{ES} + k_{11} \cdot C_S \cdot C_{EI} = k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} \\ k_{31} \cdot C_I \cdot C_{ES} + [k_{31} \cdot C_I + k_{32}] \cdot C_{EI} = k_{31} \cdot C_I \cdot C_{E0} \end{cases}$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_S + k_{12} + k_{21} & k_{11} \cdot C_S \\ k_{31} \cdot C_I & k_{31} \cdot C_I + k_{32} \end{vmatrix} = k_{11} \cdot k_{32} \cdot C_S + k_{31} \cdot [k_{12} + k_{21}] \cdot C_I + k_{32} \cdot [k_{12} + k_{21}]$$

$$\Delta_{ES} = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} & k_{11} \cdot C_S \\ k_{31} \cdot C_I \cdot C_{E0} & k_{31} \cdot C_I + k_{32} \end{vmatrix} = k_{11} \cdot k_{32} \cdot C_S \cdot C_{E0}$$

$$\Delta_{EI} = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_S + k_{12} + k_{21} & k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} \\ k_{31} \cdot C_I & k_{31} \cdot C_I \cdot C_{E0} \end{vmatrix} = k_{31} \cdot [k_{12} + k_{21}] \cdot C_{E0} \cdot C_I$$

Soluțiile sistemului de ecuații sunt:

$$C_{ES} = \frac{\Delta_{ES}}{\Delta}$$

$$C_{EI} = \frac{\Delta_{EI}}{\Delta}$$

Viteza de reacție a procesului enzimatic inhibat competitiv este dată de relația:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{dC_S}{dt} = v_1 - v_2 = k_{11} \cdot C_S \cdot C_E - k_{12} \cdot C_{ES} = k_{11} \cdot C_S \cdot (C_{E0} - C_{ES} - C_{EI}) - k_{12} \cdot C_{ES} = \\ &= k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} - (k_{11} \cdot C_S + k_{12}) \cdot C_{ES} - k_{11} \cdot C_S \cdot C_{EI} = \\ &= k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} - (k_{11} \cdot C_S + k_{12}) \cdot \frac{\Delta_{ES}}{\Delta} - k_{11} \cdot C_S \cdot \frac{\Delta_{EI}}{\Delta} \end{aligned}$$

Se obține relația:

$$v \cdot \Delta = k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} \cdot \Delta - (k_{11} \cdot C_S + k_{12}) \cdot \Delta_{ES} - k_{11} \cdot C_S \cdot \Delta_{EI}$$

Înlocuind pe Δ , Δ_{ES} și Δ_{EI} se obține relația:

$$v = -\frac{dC_S}{dt} = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}} + \frac{k_{31}}{k_{32}} \cdot \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}} \cdot C_I} = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M + \frac{k_{31}}{k_{32}} \cdot k_M \cdot C_I}$$

Comparând vitezele de reacție ale procesului enzimatic și ale procesului enzimatic inhibat competitiv, se evidențiază faptul că la creșterea concentrației inhibitorului are loc scăderea vitezei de reacție. O altă observație este aceea că inhibarea procesului enzimatic este cu atât mai pronunțată cu cât k_{31} este mai mare comparativ cu constanta k_{32} :

$$v = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M}$$

viteza procesului enzimatic neinhibat

$$v[comp] = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M + \frac{k_{31}}{k_{32}} \cdot k_M \cdot C_I}$$

viteza procesului enzimatic inhibat competitiv

Liniarizarea Lineweaver – Burk a ecuației cinetice a mecanismului reacțiilor enzimatice inhibate competitiv:

$$v = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M + \left[\frac{k_{31}}{k_{32}}\right] \cdot k_M \cdot C_I} = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M + k_3 \cdot k_M \cdot C_I}$$

$$v = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M + k_3 \cdot k_M \cdot C_I}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{C_S + k_M + k_3 \cdot k_M \cdot C_I}{v_S \cdot C_S}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{C_S}{v_S \cdot C_S} + \frac{k_M}{v_S \cdot C_S} + \frac{k_3 \cdot k_M \cdot C_I}{v_S \cdot C_S}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_S} + \frac{k_M}{v_S \cdot C_S} + \frac{k_3 \cdot k_M \cdot C_I}{v_S \cdot C_S}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_S} + \frac{k_M + k_3 \cdot k_M \cdot C_I}{v_S \cdot C_S}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_S} + \frac{k_M \cdot (1 + k_3 \cdot C_I)}{v_S \cdot C_S}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_S} + \frac{k_M \cdot (1 + k_3 \cdot C_I)}{v_S} \cdot \frac{1}{C_S}$$

Considerăm modelul de regresie liniară:

$$y = a + b \cdot x$$

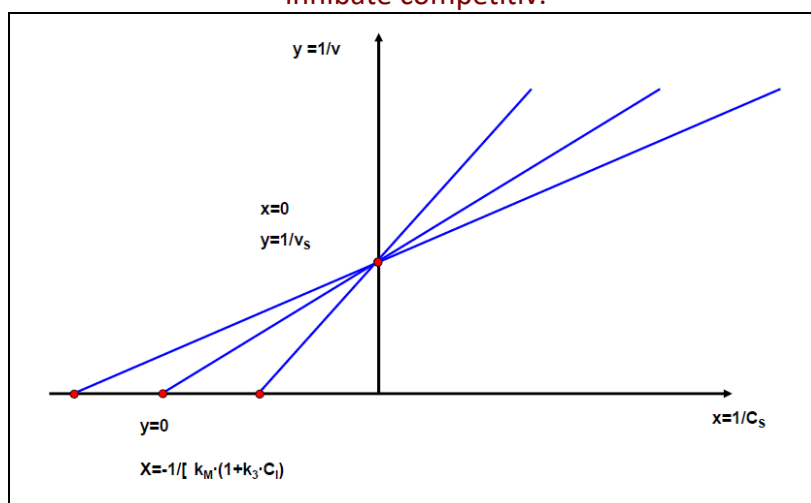
$$y = \frac{1}{v} \qquad x = \frac{1}{C_S}$$

$$a = \frac{1}{v_s}$$

$$b = \frac{k_M \cdot (1 + k_3 \cdot C_I)}{v_s}$$

Se evidențiază faptul că în cazul inhibării competitive a proceselor enzimaticе, panta variației liniare depinde de concentrația inhibitorului iar ordonata la origine este invariabilă. În acest caz, pentru experimentele cinetice multiple în care se folosesc concentrații diferite pentru inhibitor, **liniarizările Lineweaver – Burk** vor avea aspectul unor drepte concurente într-un punct situat pe axa verticală.

Figura nr. 6.2.1.1. Determinarea constantei lui Michaelis în cazul reacțiilor enzimaticе cu un substrat inhibate competitiv.



Modelarea matematică a mecanismului de inhibare competitivă a reacțiilor enzimaticе

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “6 Reacții enzimaticе 1S” în worksheetul “2 inhibare competitivă 1S”.

În figura 6.2.1.2. se prezintă o simulare matematică a mecanismului de inhibare competitivă a reacțiilor enzimaticе pentru următorii parametri de modelare: $C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $C_{I0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{31}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.3 \text{ min}^{-1}$.

În cazul în care concentrația inhibitorului variază pe domeniul $C_{I0} \in [0.00-0.10 \text{ mol/L}]$ (figura 6.2.1.3.) profilele de variație ale concentrațiilor substratului și produsului de reacție înregistrează modificările prezentate în figura 6.2.1.4. și în figura 6.2.1.5.

Figura nr. 6.2.1.2. Inhibarea competitivă a reacțiilor enzimatice cu un substrat
 ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $C_{I0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$;
 $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{31}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.3 \text{ min}^{-1}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{S0}, C_{E0}, C_{I0}, k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{31}, k_{32}, t)$

Scăderea concentrației reactantului S și creșterea concentrației produsului de reacție P.

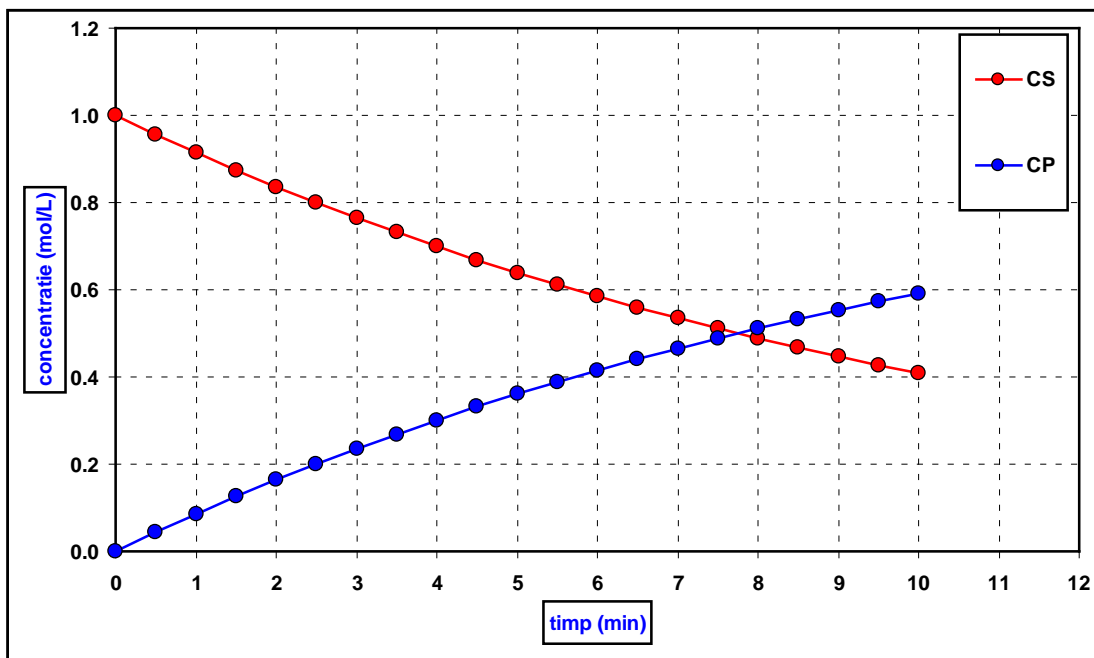


Figura nr. 6.2.1.3. Inhibarea competitivă a reacțiilor enzimatice cu un substrat
 ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$;
 $k_{31}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.3 \text{ min}^{-1}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{S0}, C_{E0}, C_{I0}, k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{31}, k_{32}, t)$.

Variația concentrației inhibitorului pe domeniul $C_{I0} \in [0.00-0.10 \text{ mol/L}]$.

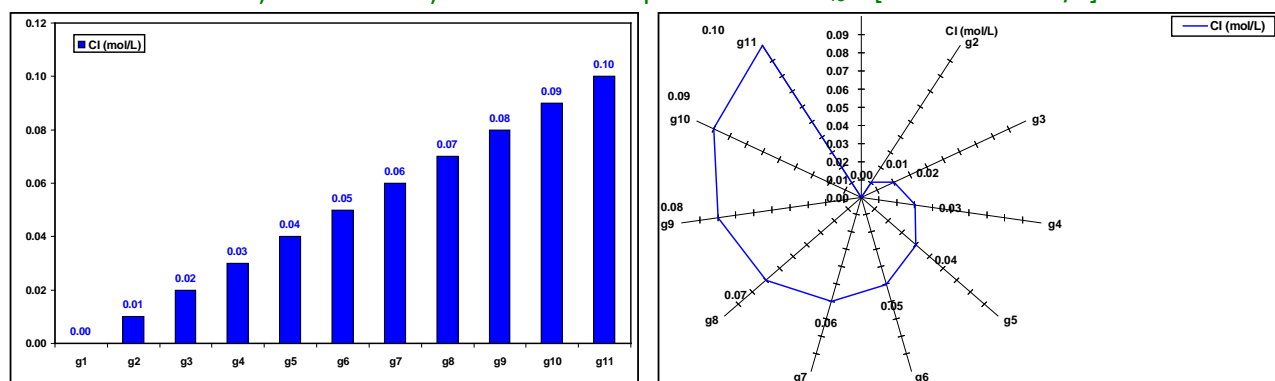


Figura nr. 6.2.1.4. Inhibarea competitivă a reacțiilor enzimatice cu un substrat
 ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$;
 $k_{31}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.3 \text{ min}^{-1}$).
 Variațiile concentrației substratului S în timp,
 în condițiile prezentate în figura 6.2.1.3.

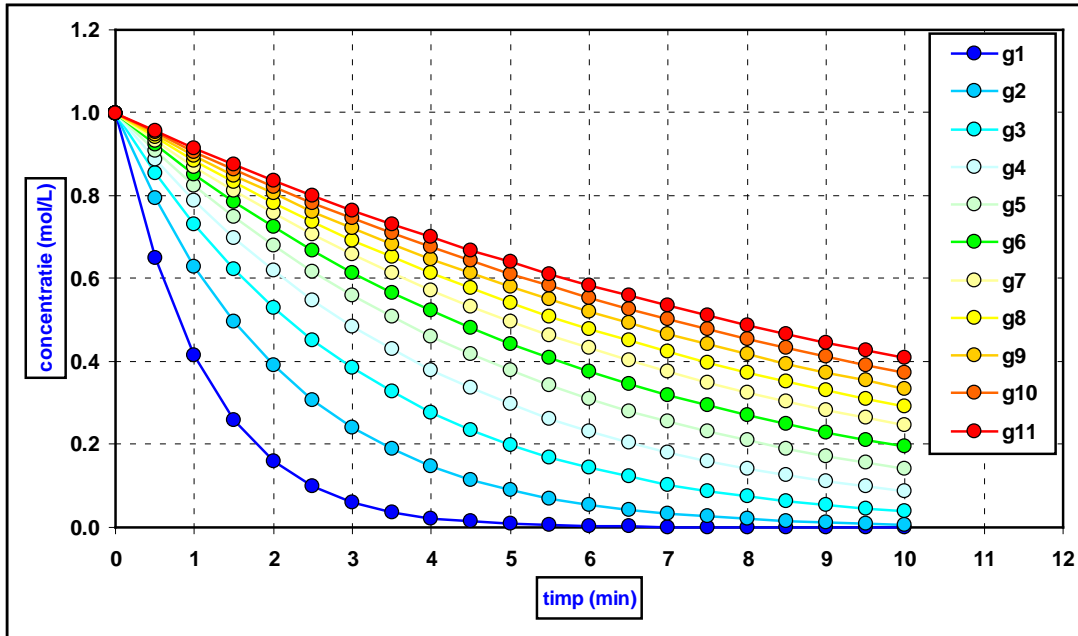
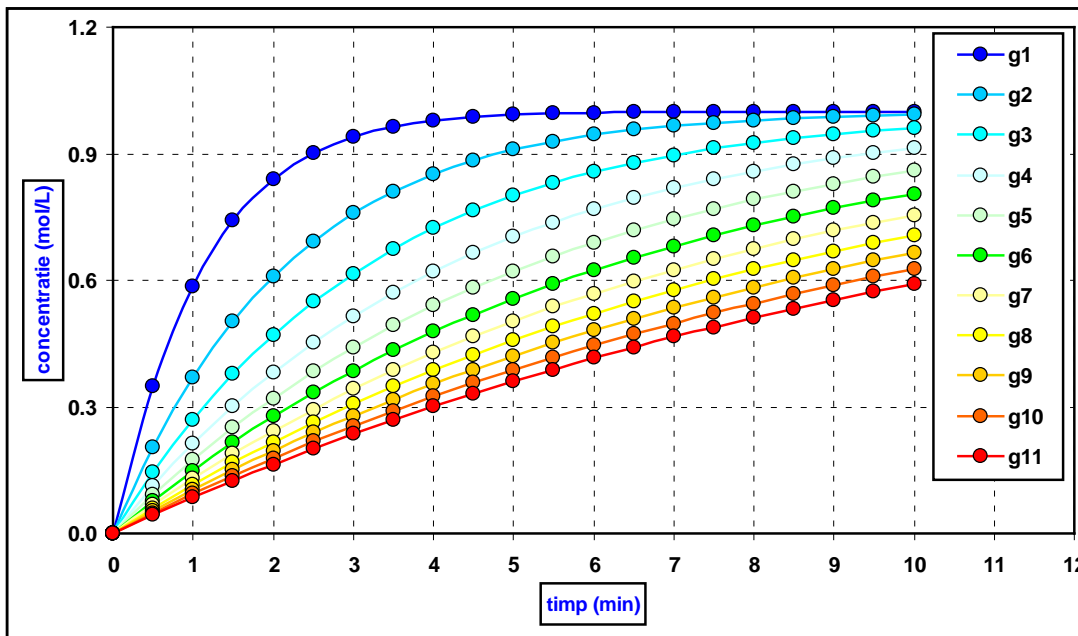


Figura nr. 6.2.1.5. Inhibarea competitivă a reacțiilor enzimatice cu un substrat
 ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$;
 $k_{31}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.3 \text{ min}^{-1}$).
 Variațiile concentrației produsului de reacție P în timp,
 în condițiile prezentate în figura 6.2.1.3.



6.2.2. Inhibarea necompetitivă a reacțiilor enzimatice

În cadrul mecanismului de reacție se introduce suplimentar un echilibru chimic între inhibitor și complexul enzimă-substrat:



Considerăm decuplarea acestor echilibre în 6 reacții ireversibile:



Concentrația inițială a substratului este mult mai mare comparativ cu concentrația inițială a enzimei $C_{S0} \gg C_{E0}$. Concentrația inițială a enzimei este suma dintre concentrația liberă de enzimă și concentrațiile enzimei prinsă în speciile intermediare ES și ESI:

$$C_{S0} \gg C_{E0}$$

$$C_{E0} = C_E + C_{ES} + C_{ESI}$$

$$C_E = C_{E0} - C_{ES} - C_{ESI}$$

$$C_{I0} = C_I + C_{ESI}$$

$$C_I = C_{I0} - C_{ESI}$$

Considerăm formarea ireversibilă a produsului de reacție. Deci $k_{22} = 0$

În cadrul mecanismului de inhibare necompetitivă a reacțiilor enzimatice avem două specii intermediare ES și ESI. Aplicăm aproximația stării intermediare pentru fiecare dintre acestea.

$$\frac{dC_{ES}}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 + v_4 = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{ES}}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 &= k_{11} \cdot C_S \cdot C_E - k_{12} \cdot C_{ES} - k_{21} \cdot C_{ES} = k_{11} \cdot C_S \cdot (C_{E0} - C_{ES} - C_{ESI}) - k_{12} \cdot C_{ES} - k_{21} \cdot C_{ES} = \\ &= k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} - [k_{11} \cdot C_S + k_{12} + k_{21}] \cdot C_{ES} - k_{11} \cdot C_S \cdot C_{ESI} = 0 \end{aligned}$$

$$k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} - [k_{11} \cdot C_S + k_{12} + k_{21}] \cdot C_{ES} - k_{11} \cdot C_S \cdot C_{ESI} = 0 \quad [1]$$

$$\frac{dC_{ESI}}{dt} = v_5 - v_6 = 0$$

$$\frac{dC_{ESI}}{dt} = v_5 - v_6 = k_{31} \cdot C_I \cdot C_{ES} - k_{32} \cdot C_{ESI} = 0$$

$$k_{31} \cdot C_I \cdot C_{ES} - k_{32} \cdot C_{ESI} = 0 \quad [2]$$

Relațiile [1] și [2] formează un sistem de ecuații liniare cu necunoscutele C_{ES} și C_{EI} pe care îl rezolvăm cu [metoda lui Cramer](#):

$$\begin{cases} [k_{11} \cdot C_S + k_{12} + k_{21}] \cdot C_{ES} + k_{11} \cdot C_S \cdot C_{ESI} = k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} \\ k_{31} \cdot C_I \cdot C_{ES} - k_{32} \cdot C_{ESI} = 0 \end{cases}$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_S + k_{12} + k_{21} & k_{11} \cdot C_S \\ k_{31} \cdot C_I & -k_{32} \end{vmatrix} = -k_{11} \cdot k_{32} \cdot C_S - k_{11} \cdot k_{31} \cdot C_S \cdot C_I - k_{32} \cdot [k_{12} + k_{21}]$$

$$\Delta_{ES} = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} & k_{11} \cdot C_S \\ 0 & -k_{32} \end{vmatrix} = -k_{11} \cdot k_{32} \cdot C_S \cdot C_{E0}$$

$$\Delta_{ESI} = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_S + k_{12} + k_{21} & k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} \\ k_{31} \cdot C_I & 0 \end{vmatrix} = -k_{11} \cdot k_{31} \cdot C_{E0} \cdot C_S \cdot C_I$$

Soluțiile sistemului de ecuații sunt:

$$C_{ES} = \frac{\Delta_{ES}}{\Delta}$$

$$C_{ESI} = \frac{\Delta_{ESI}}{\Delta}$$

Viteza de reacție a procesului enzimatic inhibat necompetitiv este dată de relația:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{dC_S}{dt} = v_1 - v_2 = k_{11} \cdot C_S \cdot C_E - k_{12} \cdot C_{ES} = k_{11} \cdot C_S \cdot (C_{E0} - C_{ES} - C_{ESI}) - k_{12} \cdot C_{ES} = \\ &= k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} - (k_{11} \cdot C_S + k_{12}) \cdot C_{ES} - k_{11} \cdot C_S \cdot C_{ESI} = \\ &= k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} - (k_{11} \cdot C_S + k_{12}) \cdot \frac{\Delta_{ES}}{\Delta} - k_{11} \cdot C_S \cdot \frac{\Delta_{ESI}}{\Delta} \end{aligned}$$

Se obține relația:

$$v \cdot \Delta = k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} \cdot \Delta - (k_{11} \cdot C_S + k_{12}) \cdot \Delta_{ES} - k_{11} \cdot C_S \cdot \Delta_{ESI}$$

Înlocuind pe Δ , Δ_{ES} și Δ_{EI} se obține relația:

$$v = -\frac{dC_S}{dt} = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}} + \frac{k_{31}}{k_{32}} \cdot C_S \cdot C_I} = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M + \frac{k_{31}}{k_{32}} \cdot C_S \cdot C_I}$$

Viteza procesului enzimatic inhibat necompetitiv este dată de relația:

$$v[necomp] = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M + \frac{k_{31}}{k_{32}} \cdot C_S \cdot C_I}$$

Liniazarea Lineweaver – Burk a ecuației cinetice a mecanismului reacțiilor enzimatiche inhibate necompetitiv:

$$v = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M + \frac{k_{31}}{k_{32}} \cdot C_S \cdot C_I} = \frac{[k_{21} \cdot C_{E0}] \cdot C_S}{C_S + k_M + [\frac{k_{31}}{k_{32}}] \cdot C_S \cdot C_I} = \frac{v_S \cdot C_S}{C_S + k_M + k_4 \cdot C_S \cdot C_I}$$

$$v = \frac{v_S \cdot C_S}{C_S + k_M + k_4 \cdot C_S \cdot C_I}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{C_S + k_M + k_4 \cdot C_S \cdot C_I}{v_S \cdot C_S}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{C_S}{v_S \cdot C_S} + \frac{k_M}{v_S \cdot C_S} + \frac{k_4 \cdot C_S \cdot C_I}{v_S \cdot C_S}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_S} + \frac{k_M}{v_S \cdot C_S} + \frac{k_4 \cdot C_I}{v_S}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{k_4 \cdot C_I + 1}{v_S} + \frac{k_M}{v_S \cdot C_S}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{k_4 \cdot C_I + 1}{v_S} + \frac{k_M}{v_S} \cdot \frac{1}{C_S}$$

Considerăm modelul de regresie liniară:

$$y = a + b \cdot x$$

$$y = \frac{1}{v}$$

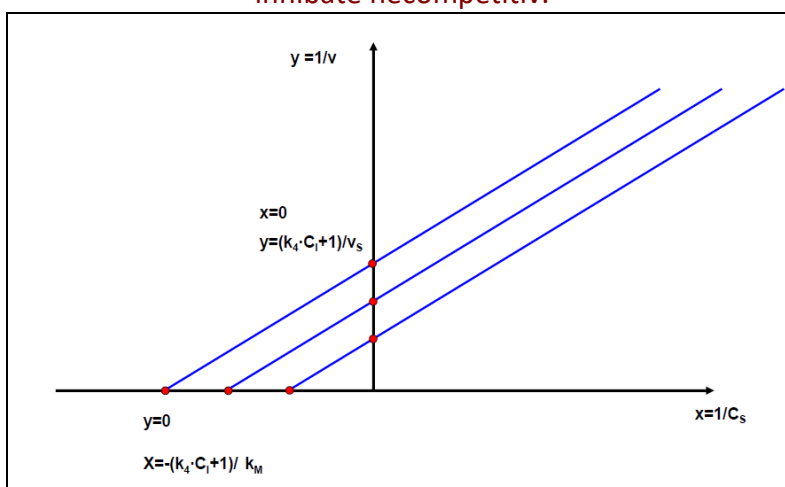
$$x = \frac{1}{C_S}$$

$$a = \frac{k_4 \cdot C_I + 1}{v_S}$$

$$b = \frac{k_M}{v_S}$$

Se evidențiază faptul că în cazul inhibării necompetitive a proceselor enzimaticе, panta variației liniare nu depinde de concentrația inhibitorului. În acest caz, pentru experimentele cinetice multiple în care se folosesc concentrații diferite pentru inhibitor, liniarizările Lineweaver – Burk vor avea aspectul unor drepte paralele.

Figura nr. 6.2.2.1. Determinarea constantei lui Michaels în cazul reacțiilor enzimaticе cu un substrat inhibate necompetitiv.



Modelarea matematică a mecanismului de inhibare necompetitivă a reacțiilor enzimatice

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “6 Reacții enzimatice 1S” în worksheetul “3 inhibare necompetitivă 1S”.

În figura 6.2.2.2. se prezintă o simulare matematică a mecanismului de inhibare necompetitivă a reacțiilor enzimatice pentru următorii parametri de modelare: $C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $C_{I0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{31}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.3 \text{ min}^{-1}$.

În cazul în care concentrația inhibitorului variază pe domeniul $C_{I0} \in [0.00-0.10 \text{ mol/L}]$ (figura 6.2.2.3.) profilele de variație ale concentrațiilor substratului și produsului de reacție înregistrează modificările prezentate în figura 6.2.2.4. și în figura 6.2.2.5.

Figura nr. 6.2.2.2. Inhibarea necompetitivă a reacțiilor enzimatice cu un substrat ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $C_{I0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{31}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.3 \text{ min}^{-1}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{S0}, C_{E0}, C_{I0}, k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{31}, k_{32})$.

Scăderea concentrației reactantului S și creșterea concentrației produsului de reacție P.

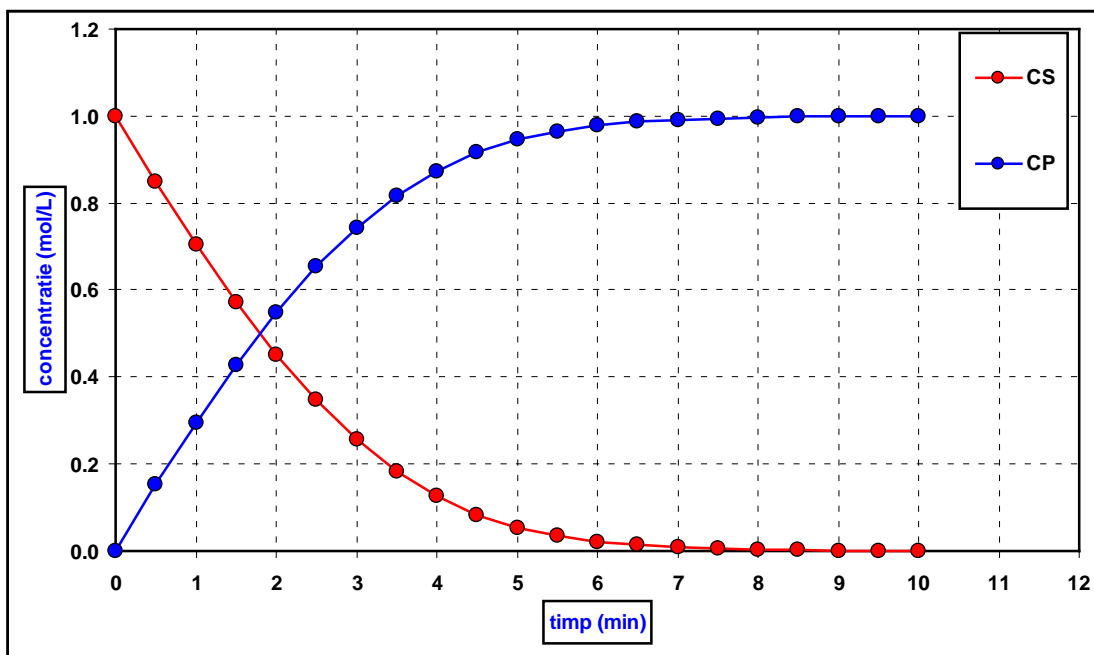


Figura nr. 6.2.2.3. Inhibarea necompetitivă a reacțiilor enzimatice cu un substrat
 ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$;
 $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{31}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.3 \text{ min}^{-1}$).
 Modelare matematică $C_A=f(C_{S0}, C_{E0}, C_{I0}, k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{31}, k_{32})$.
 Variația concentrației inhibitorului pe domeniul $C_{I0} \in [0.00-0.10 \text{ mol/L}]$.

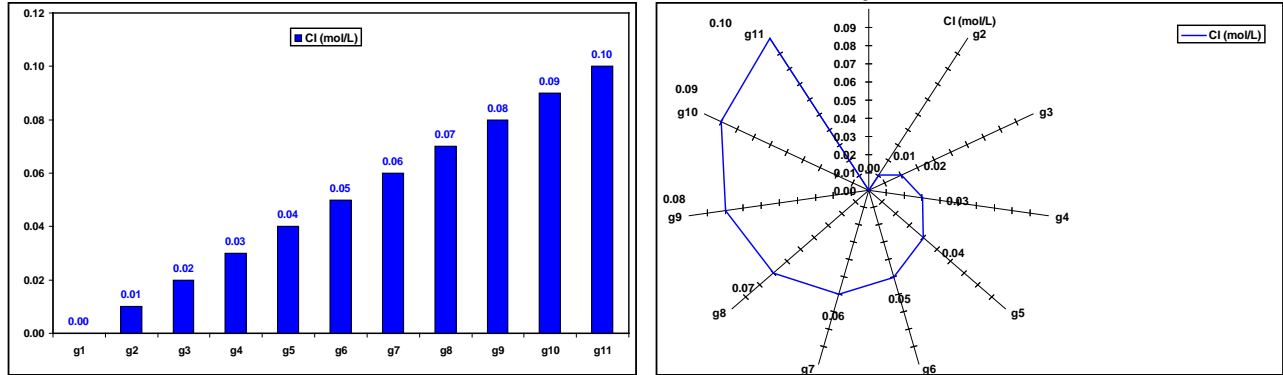


Figura nr. 6.2.2.4. Inhibarea necompetitivă a reacțiilor enzimatice cu un substrat
 ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$;
 $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{31}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.3 \text{ min}^{-1}$).
 Variațiile concentrației substratului S în timp,
 în condițiile prezentate în figura 6.2.2.3.

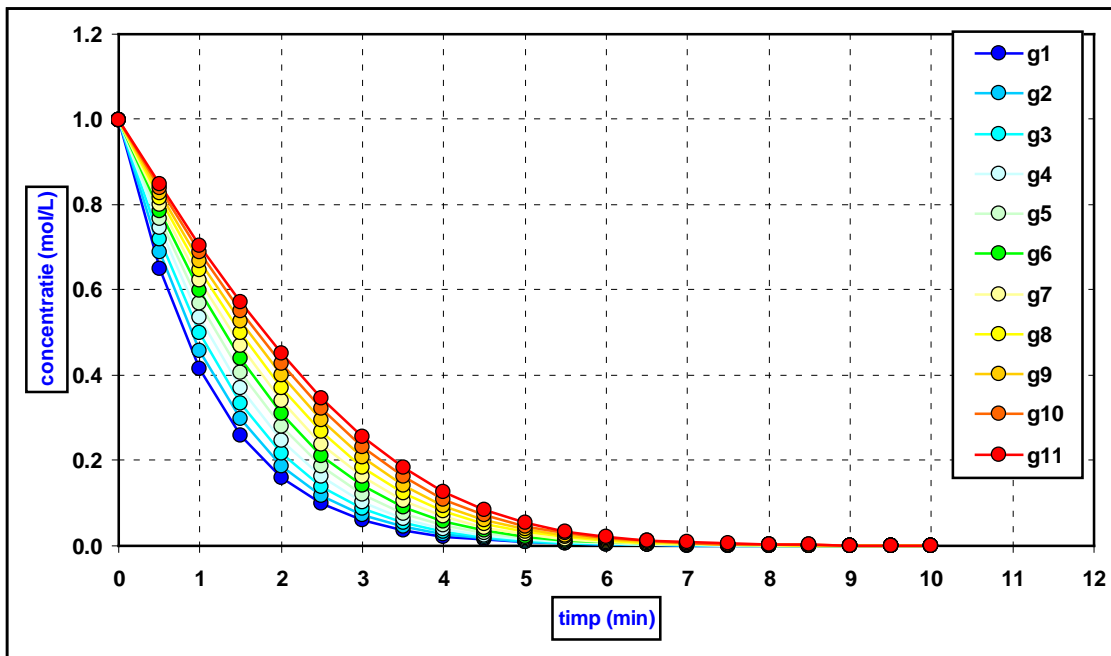
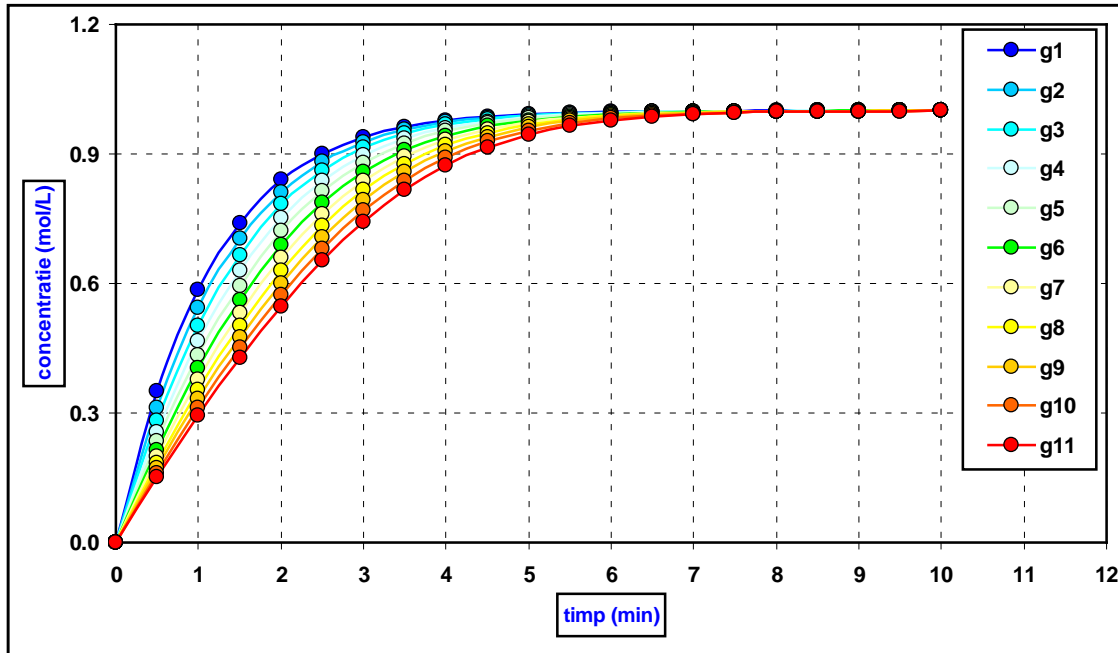


Figura nr. 6.2.2.5. Inhibarea necompetitivă a reacțiilor enzimatice cu un substrat ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{31}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.3 \text{ min}^{-1}$). Variațiile concentrației produsului de reacție P în timp, în condițiile prezentate în figura 6.2.2.3.



6.2.3. Inhibarea combinată a reacțiilor enzimatice

În cazul în care inhibitorul acționează în același timp prin mecanismul competitiv (când blochează accesul substratului la enzimă) cât și prin mecanismul necompetitiv (când blochează complexul enzimatic enzimă – substrat), mecanismul de inhibare a reacției enzimatice trebuie să includă cele două echilibre considerate. Considerăm formarea ireversibilă a produsului de reacție. Deci $k_{22} = 0$



Considerăm decuplarea acestor echilibre în 8 reacții ireversibile componente:





$$v_3 = -\frac{dC_{ES}}{dt} = \frac{dC_E}{dt} = \frac{dC_P}{dt} = k_{21} \cdot C_{ES}$$



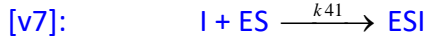
$$v_4 = -\frac{dC_E}{dt} = -\frac{dC_P}{dt} = \frac{dC_{ES}}{dt} = k_{22} \cdot C_E \cdot C_P = 0$$



$$v_5 = -\frac{dC_I}{dt} = -\frac{dC_E}{dt} = \frac{dC_{EI}}{dt} = k_{31} \cdot C_I \cdot C_E$$



$$v_6 = -\frac{dC_{EI}}{dt} = \frac{dC_I}{dt} = \frac{dC_E}{dt} = k_{32} \cdot C_{EI}$$



$$v_5 = -\frac{dC_I}{dt} = -\frac{dC_{ES}}{dt} = \frac{dC_{ESI}}{dt} = k_{41} \cdot C_I \cdot C_{ES}$$



$$v_6 = -\frac{dC_{ESI}}{dt} = \frac{dC_I}{dt} = \frac{dC_{ES}}{dt} = k_{42} \cdot C_{ESI}$$

Concentrația inițială a substratului este mult mai mare comparativ cu concentrația inițială a enzimei $C_{S0} \gg C_{E0}$. Concentrația inițială a enzimei este suma dintre concentrația liberă de enzimă și concentrațiile enzimei prinsă în speciile intermediare ES, EI și ESI:

$$C_{S0} \gg C_{E0}$$

$$C_{E0} = C_E + C_{ES} + C_{EI} + C_{ESI}$$

$$C_E = C_{E0} - C_{ES} - C_{EI} - C_{ESI}$$

$$C_{I0} = C_I + C_{EI} + C_{ESI}$$

$$C_I = C_{I0} - C_{EI} - C_{ESI}$$

În cadrul mecanismului de inhibare combinată a reacțiilor enzimatice avem trei specii intermediare ES, EI și ESI. Aplicăm aproximația stării intermediare pentru fiecare dintre acestea.

$$\frac{dC_{ES}}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 - v_7 + v_8 = 0$$

$$\frac{dC_{ES}}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 - v_7 + v_8 = k_{11} \cdot C_S \cdot C_E - k_{12} \cdot C_{ES} - k_{21} \cdot C_{ES} - k_{41} \cdot C_{ES} \cdot C_I + k_{42} \cdot C_{ESI} =$$

$$= k_{11} \cdot C_S \cdot (C_{E0} - C_{ES} - C_{EI} - C_{ESI}) - k_{12} \cdot C_{ES} - k_{21} \cdot C_{ES} - k_{41} \cdot C_{ES} \cdot C_I + k_{42} \cdot C_{ESI} =$$

$$= k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} - [k_{11} \cdot C_S + k_{12} + k_{21} + k_{41} \cdot C_I] \cdot C_{ES} - k_{11} \cdot C_S \cdot C_{EI} - [k_{11} \cdot C_S - k_{42}] \cdot C_{ESI} = 0$$

$$k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} - [k_{11} \cdot C_S + k_{12} + k_{21} + k_{41} \cdot C_I] \cdot C_{ES} - k_{11} \cdot C_S \cdot C_{EI} - [k_{11} \cdot C_S - k_{42}] \cdot C_{ESI} = 0 \quad [1]$$

$$\frac{dC_{EI}}{dt} = v_5 - v_6 = 0$$

$$\frac{dC_{EI}}{dt} = v_5 - v_6 = k_{31} \cdot C_I \cdot C_E - k_{32} \cdot C_{EI} = k_{31} \cdot C_I \cdot (C_{E0} - C_{ES} - C_{EI} - C_{ESI}) - k_{32} \cdot C_{EI} =$$

$$= k_{31} \cdot C_I \cdot C_{E0} - k_{31} \cdot C_I \cdot C_{ES} - [k_{31} \cdot C_I + k_{32}] \cdot C_{EI} - k_{31} \cdot C_I \cdot C_{ESI} = 0$$

$$k_{31} \cdot C_I \cdot C_{E0} - k_{31} \cdot C_I \cdot C_{ES} - [k_{31} \cdot C_I + k_{32}] \cdot C_{EI} - k_{31} \cdot C_I \cdot C_{ESI} = 0 \quad [2]$$

$$\frac{dC_{ESI}}{dt} = v_7 - v_8 = 0$$

$$\frac{dC_{ESI}}{dt} = v_7 - v_8 = k_{41} \cdot C_I \cdot C_{ES} - k_{42} \cdot C_{ESI} = 0$$

$$k_{41} \cdot C_I \cdot C_{ES} - k_{42} \cdot C_{ESI} = 0 \quad [3]$$

Relațiile [1], [2] și [3] formează un sistem de ecuații liniare cu necunoscutele C_{ES} , C_{EI} și C_{ESI} . Acesta poate fi rezolvat prin [metoda lui Cramer](#).

$$\begin{cases} [k_{11} \cdot C_S + k_{12} + k_{21} + k_{41} \cdot C_I] \cdot C_{ES} + k_{11} \cdot C_S \cdot C_{EI} + [k_{11} \cdot C_S - k_{42}] \cdot C_{ESI} = k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} \\ k_{31} \cdot C_I \cdot C_{ES} + [k_{31} \cdot C_I + k_{32}] \cdot C_{EI} + k_{31} \cdot C_I \cdot C_{ESI} = k_{31} \cdot C_I \cdot C_{E0} \\ k_{41} \cdot C_I \cdot C_{ES} - k_{42} \cdot C_{ESI} = 0 \end{cases}$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_S + k_{12} + k_{21} + k_{41} \cdot C_I & k_{11} \cdot C_S & k_{11} \cdot C_S - k_{42} \\ k_{31} \cdot C_I & k_{31} \cdot C_I + k_{32} & k_{31} \cdot C_I \\ k_{41} \cdot C_I & 0 & -k_{42} \end{vmatrix} = -k_{11} \cdot k_{32} \cdot k_{41} \cdot C_S \cdot C_I - k_{11} \cdot k_{32} \cdot k_{42} \cdot C_S -$$

$$-k_{31} \cdot k_{42} \cdot [k_{12} + k_{21}] \cdot C_I - k_{32} \cdot k_{42} \cdot [k_{12} + k_{21}]$$

$$\Delta_{ES} = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} & k_{11} \cdot C_S & k_{11} \cdot C_S - k_{42} \\ k_{31} \cdot C_{E0} \cdot C_I & k_{31} \cdot C_I + k_{32} & k_{31} \cdot C_I \\ 0 & 0 & -k_{42} \end{vmatrix} = -k_{11} \cdot k_{32} \cdot k_{42} \cdot C_{E0} \cdot C_S + k_{11} \cdot k_{31} \cdot k_{42} \cdot C_{E0} \cdot C_S \cdot C_I$$

$$\Delta_{EI} = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_S + k_{12} + k_{21} + k_{41} \cdot C_I & k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} & k_{11} \cdot C_S - k_{42} \\ k_{31} \cdot C_I & k_{31} \cdot C_I \cdot C_{E0} & k_{31} \cdot C_I \\ k_{41} \cdot C_I & 0 & -k_{42} \end{vmatrix} = -k_{31} \cdot k_{42} \cdot [k_{12} + k_{21}] \cdot C_{E0} \cdot C_I$$

$$\Delta_{ESI} = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_S + k_{12} + k_{21} + k_{41} \cdot C_I & k_{11} \cdot C_S & k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} \\ k_{31} \cdot C_I & k_{31} \cdot C_I + k_{32} & k_{31} \cdot C_I \cdot C_{E0} \\ k_{41} \cdot C_I & 0 & 0 \end{vmatrix} = -k_{11} \cdot k_{32} \cdot k_{41} \cdot C_{E0} \cdot C_S \cdot C_I$$

Soluțiile sistemului de ecuații sunt:

$$C_{ES} = \frac{\Delta_{ES}}{\Delta}$$

$$C_{EI} = \frac{\Delta_{EI}}{\Delta}$$

$$C_{ESI} = \frac{\Delta_{ESI}}{\Delta}$$

Viteza de reacție a procesului enzimatic inhibat combinat este dată de relația:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{dC_S}{dt} = v_1 - v_2 = k_{11} \cdot C_S \cdot C_E - k_{12} \cdot C_{ES} = k_{11} \cdot C_S \cdot [C_{E0} - C_{ES} - C_{EI} - C_{ESI}] - k_{12} \cdot C_{ES} = \\ &= k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} - [k_{11} \cdot C_S + k_{12}] \cdot C_{ES} - k_{11} \cdot C_S \cdot C_{EI} - k_{11} \cdot C_S \cdot C_{ESI} = \\ &= k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} - [k_{11} \cdot C_S + k_{12}] \cdot \frac{\Delta_{ES}}{\Delta} - k_{11} \cdot C_S \cdot \frac{\Delta_{EI}}{\Delta} - k_{11} \cdot C_S \cdot \frac{\Delta_{ESI}}{\Delta} \end{aligned}$$

Se obține relația:

$$v \cdot \Delta = k_{11} \cdot C_S \cdot C_{E0} \cdot \Delta - [k_{11} \cdot C_S + k_{12}] \cdot \Delta_{ES} - k_{11} \cdot C_S \cdot \Delta_{EI} - k_{11} \cdot C_S \cdot \Delta_{ESI}$$

Înlocuind pe Δ , Δ_{ES} și Δ_{EI} se obține relația:

$$v = -\frac{dC_S}{dt} = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + \frac{k_{41}}{k_{42}} \cdot C_S \cdot C_I + \frac{k_{31}}{k_{32}} \cdot \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}} \cdot C_I + \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}}} = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + \frac{k_{41}}{k_{42}} \cdot C_S \cdot C_I + \frac{k_{31}}{k_{32}} \cdot k_M \cdot C_I + k_M}$$

Viteza procesului enzimatic inhibat combinat este dată de relația:

$$v = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + \frac{k_{41}}{k_{42}} \cdot C_S \cdot C_I + \frac{k_{31}}{k_{32}} \cdot \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}} \cdot C_I + \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}}} = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + \frac{k_{41}}{k_{42}} \cdot C_S \cdot C_I + \frac{k_{31}}{k_{32}} \cdot k_M \cdot C_I + k_M}$$

În cazul mecanismului combinat de inhibare a reacțiilor enzimatic se evidențiază prezența în componența numitorului atât a termenilor caracteristici mecanismului competitiv cât și a termenilor caracteristici mecanismului necompetitiv.

Liniazarea Lineweaver – Burk a ecuației cinetice a mecanismului reacțiilor enzimatiche inhibitate combinat:

$$v = \frac{[k_{21} \cdot C_{E0}] \cdot C_S}{C_S + \left[\frac{k_{41}}{k_{42}}\right] \cdot C_S \cdot C_I + \left[\frac{k_{31}}{k_{32}}\right] \cdot k_M \cdot C_I + k_M} = \frac{v_S \cdot C_S}{C_S + k_4 \cdot C_S \cdot C_I + k_3 \cdot k_M \cdot C_I + k_M}$$

$$v = \frac{v_S \cdot C_S}{C_S + k_4 \cdot C_S \cdot C_I + k_3 \cdot k_M \cdot C_I + k_M}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{C_S + k_4 \cdot C_S \cdot C_I + k_3 \cdot k_M \cdot C_I + k_M}{v_S \cdot C_S}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{C_S}{v_S \cdot C_S} + \frac{k_4 \cdot C_S \cdot C_I}{v_S \cdot C_S} + \frac{k_3 \cdot k_M \cdot C_I}{v_S \cdot C_S} + \frac{k_M}{v_S \cdot C_S}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_S} + \frac{k_4 \cdot C_I}{v_S} + \frac{k_3 \cdot k_M \cdot C_I}{v_S \cdot C_S} + \frac{k_M}{v_S \cdot C_S}$$

$$\frac{1}{v} = \left[\frac{1}{v_S} + \frac{k_4 \cdot C_I}{v_S} \right] + \left[\frac{k_3 \cdot k_M \cdot C_I}{v_S \cdot C_S} + \frac{k_M}{v_S \cdot C_S} \right]$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1 + k_4 \cdot C_I}{v_S} + \frac{k_M \cdot (k_3 \cdot C_I + 1)}{v_S} \cdot \frac{1}{C_S}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1 + k_4 \cdot C_I}{v_S} + \frac{k_M \cdot (1 + k_3 \cdot C_I)}{v_S} \cdot \frac{1}{C_S}$$

Considerăm modelul de regresie liniară:

$$y = a + b \cdot x$$

$$y = \frac{1}{v}$$

$$x = \frac{1}{C_S}$$

$$a = \frac{1 + k_4 \cdot C_I}{v_S}$$

$$b = \frac{k_M \cdot (1 + k_3 \cdot C_I)}{v_S}$$

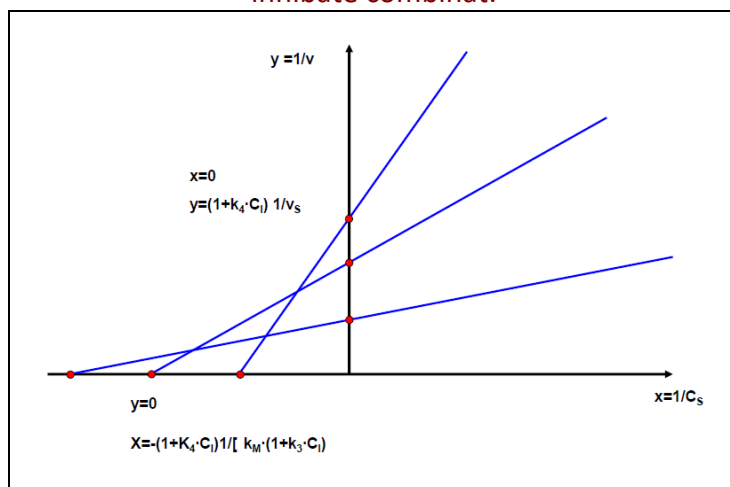
În cazul inhibării combinate (competitive și necompetitive) a proceselor enzimatic se evidențiază următoarele aspecte:

i) Panta liniarizării Lineweaver – Burk (b) va crește cu creșterea concentrației inhibitorului

ii) Ordonata la origine (a) va crește cu creșterea concentrației inhibitorului

iii) În consecința dreptele “vor înainta și se vor înălța” pe măsura creșterii concentrației inhibitorului. Aceste drepte nu vor fi nici paralele ca în cazul mecanismului necompetitiv și nici concurente ca în cazul mecanismului competitiv.

Figura nr. 6.2.3.1. Determinarea constantei lui Michaels în cazul reacțiilor enzimatic cu un substrat inhibate combinat.



Tabelul nr. 6.2.3.1. Prezentarea profilelor de variație ale concentrației substratului în funcție de mecanismul reacției enzimatic

mecanism neinhibat		[ES]	$v = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M}$
mecanism inhibat	competitiv	[ES] [EI]	$v = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M + \frac{k_{31}}{k_{32}} \cdot k_M \cdot C_I}$
	necompetitiv	[ES] [ESI]	$v = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M + \frac{k_{31}}{k_{32}} \cdot C_I \cdot C_S}$
	combinat	[ES] [EI] [ESI]	$v = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M + \frac{k_{31}}{k_{32}} \cdot k_M \cdot C_I + \frac{k_{41}}{k_{42}} \cdot C_I \cdot C_S}$

Modelarea matematică a mecanismului de inhibare combinată a reacțiilor enzimatiche

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “6 Reacții enzimatiche 1S” în worksheetul “4 inhibare combinata 1S”.

În figura 6.2.3.2. se prezintă o simulare matematică a mecanismului de inhibare combinată a reacțiilor enzimatiche pentru următorii parametri de modelare: $C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $C_{I0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{31}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.3 \text{ min}^{-1}$; $k_{41}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{42}=0.3 \text{ min}^{-1}$.

În cazul în care concentrația inhibitorului variază pe domeniul $C_{I0} \in [0.00-0.10 \text{ mol/L}]$ (figura 6.2.3.3.) profilele de variație ale concentrațiilor substratului și produsului de reacție înregistrează modificările prezentate în figura 6.2.3.4. și în figura 6.2.3.5.

Figura nr. 6.2.3.2. Inhibarea combinată a reacțiilor enzimatiche cu un substrat ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $C_{I0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{31}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.3 \text{ min}^{-1}$; $k_{41}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{42}=0.3 \text{ min}^{-1}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{S0}, C_{E0}, C_{I0}, k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{31}, k_{32}, k_{41}, k_{42}, t)$.

Scăderea concentrației reactantului S și creșterea concentrației produsului de reacție P.

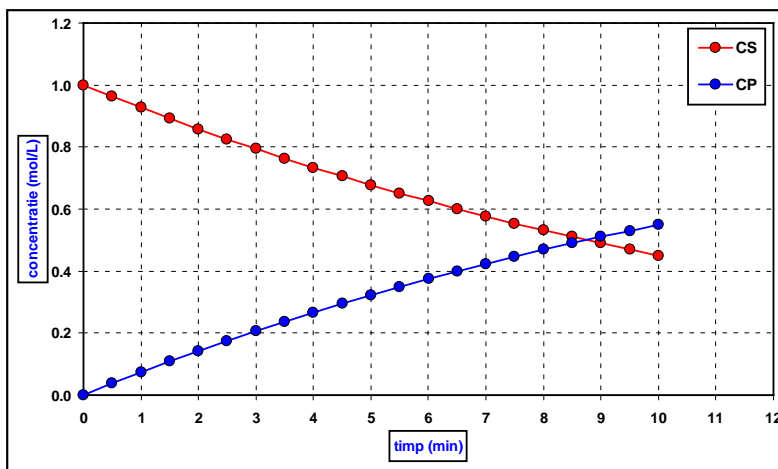


Figura nr. 6.2.3.3. Inhibirea combinată a reacțiilor enzimatice cu un substrat
 ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$;
 $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{31}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.3 \text{ min}^{-1}$; $k_{41}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{42}=0.3 \text{ min}^{-1}$).
 Modelare matematică $C_A=f(C_{S0}, C_{E0}, C_{I0}, k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{31}, k_{32}, k_{41}, k_{42}, t)$.
 Variația concentrației inhibitorului pe domeniul $C_{I0} \in [0.00-0.10 \text{ mol/L}]$.

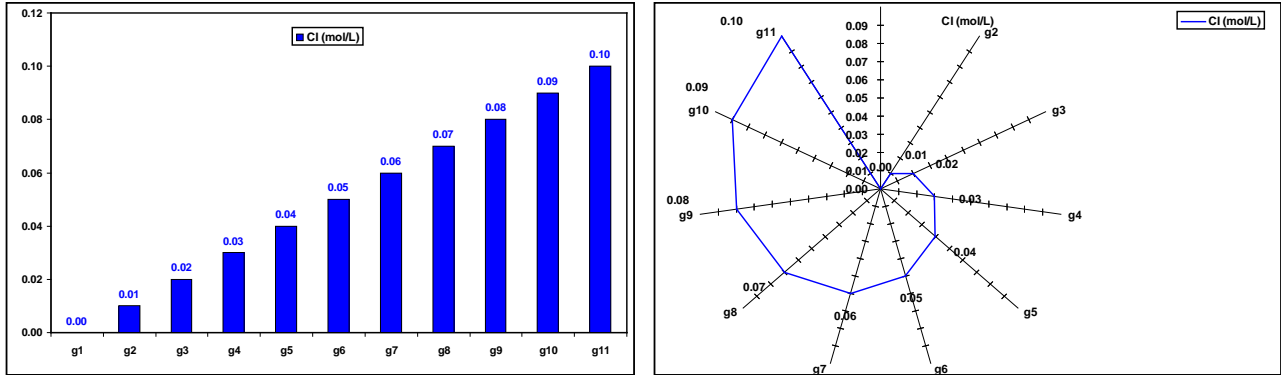


Figura nr. 6.2.3.4. Inhibirea combinată a reacțiilor enzimatice cu un substrat
 ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$;
 $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{31}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.3 \text{ min}^{-1}$; $k_{41}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{42}=0.3 \text{ min}^{-1}$).
 Variațiile concentrației substratului S în timp,
 în condițiile prezentate în figura 6.2.3.3.

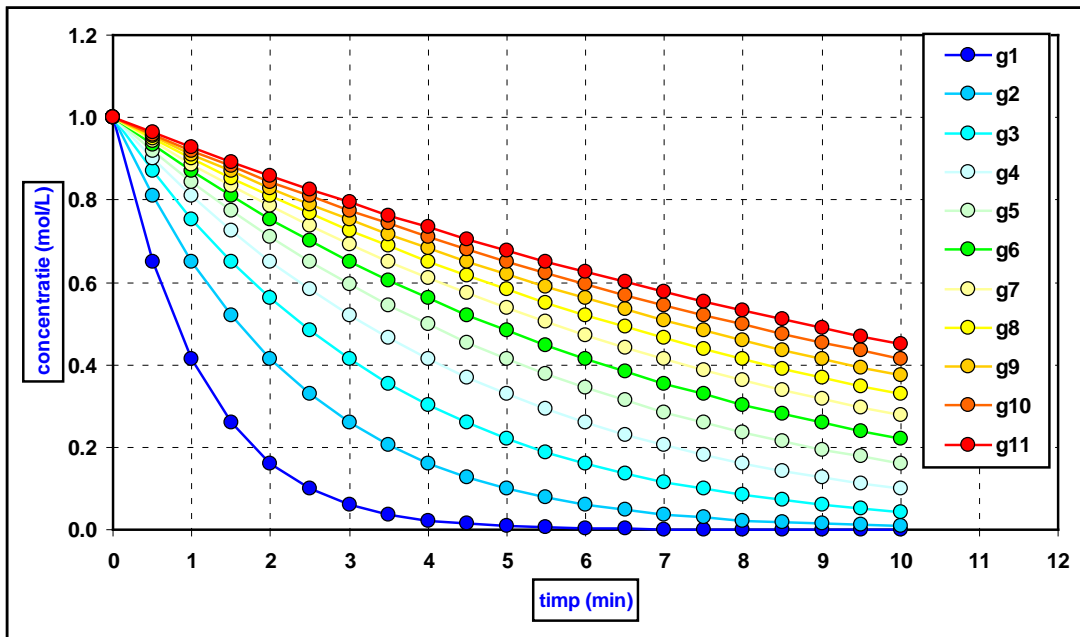
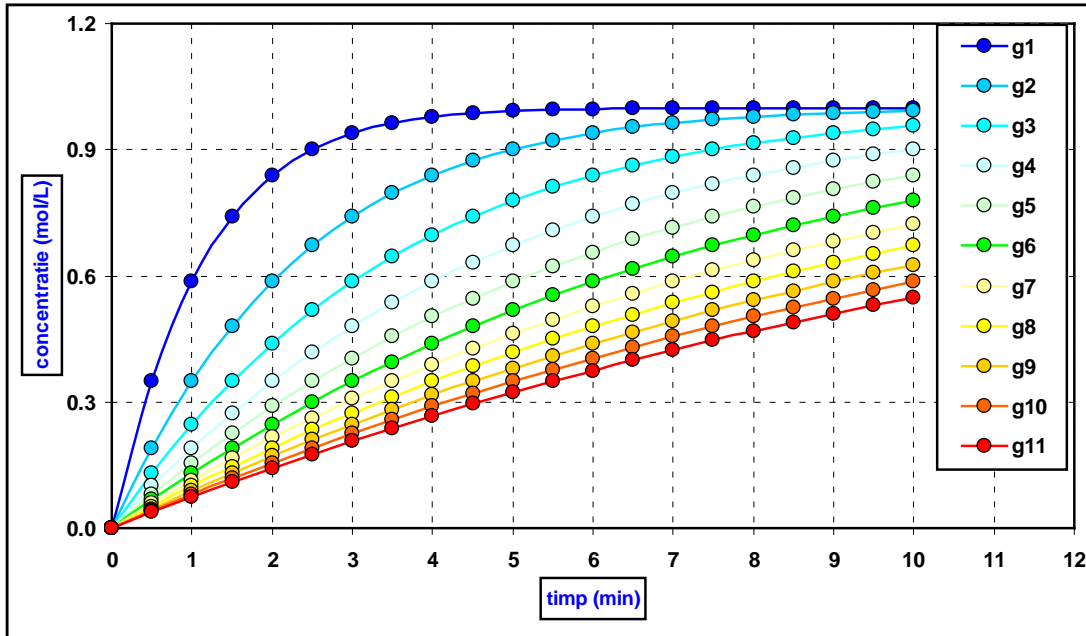
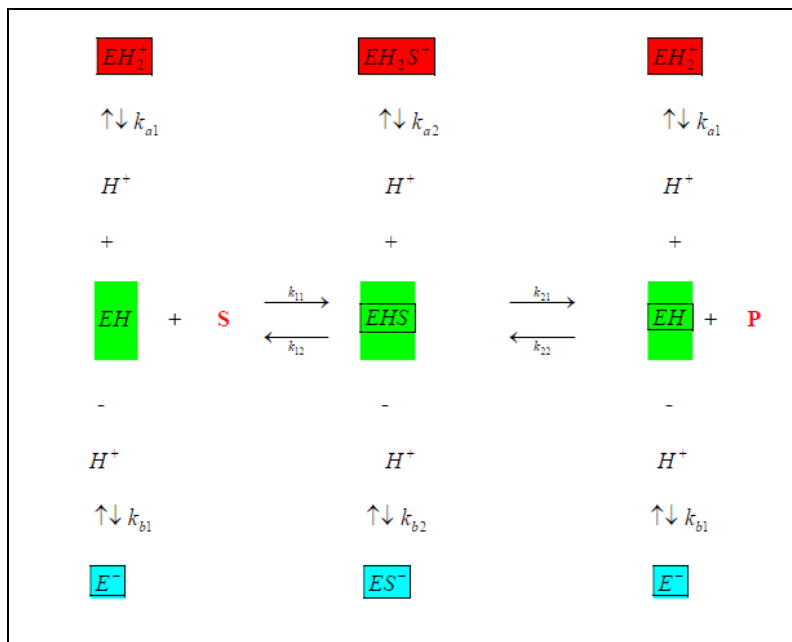


Figura nr. 6.2.3.5. Inhibarea combinată a reacțiilor enzimaticе cu un substrat
 ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$;
 $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{31}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.3 \text{ min}^{-1}$; $k_{41}=30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{42}=0.3 \text{ min}^{-1}$).
 Variațiile concentrației produsului de reacție P în timp,
 în condițiile prezentate în figura 6.2.3.3.

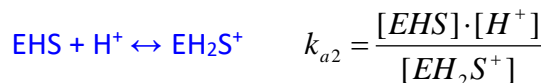


6.3. Efectul pH-ului asupra reacțiilor enzimaticе

În cazul în care dorim să analizăm influența pH-ului asupra reacțiilor enzimaticе, trebuie să avem în vedere diferitele forme în care se poate găsi enzima. Considerăm formele de baza EH și EHS precum și formele derivate: EH_2^+ , E^- , EH_2S^+ și ES^- . Între aceste forme se stabilesc următoarele echilibre:



Considerăm echilibrele acido-bazice în care participă enzima și complexii enzimatici:



Concentrația inițială a enzimei este egală cu suma concentrațiilor formelor în care apare enzima:

$$\begin{aligned} [E_0] &= [EH] + [EH_2^+] + [E^-] + [EHS] + [EH_2S^+] + [ES^-] = \\ &= [EH] + \frac{[EH] \cdot [H^+]}{k_{a1}} + \frac{[EH]}{k_{b1} \cdot [H^+]} + [EHS] + \frac{[EHS] \cdot [H^+]}{k_{a2}} + \frac{[EHS]}{k_{b2} \cdot [H^+]} = \\ &= [EH] \cdot \left[1 + \frac{[H^+]}{k_{a1}} + \frac{1}{k_{b1} \cdot [H^+]} \right] + [EHS] \cdot \left[1 + \frac{[H^+]}{k_{a2}} + \frac{1}{k_{b2} \cdot [H^+]} \right] \\ [E_0] &= [EH] \cdot \left[1 + \frac{[H^+]}{k_{a1}} + \frac{1}{k_{b1} \cdot [H^+]} \right] + [EHS] \cdot \left[1 + \frac{[H^+]}{k_{a2}} + \frac{1}{k_{b2} \cdot [H^+]} \right] \quad [1] \end{aligned}$$

Notăm:

$$A = 1 + \frac{[H^+]}{k_{a1}} + \frac{1}{k_{b1} \cdot [H^+]}$$

$$B = 1 + \frac{[H^+]}{k_{a2}} + \frac{1}{k_{b2} \cdot [H^+]}$$

Relația [1] se poate scrie în forma:

$$[E_0] = A \cdot [EH] + B \cdot [EHS] \quad [2]$$

Considerăm mecanismul procesului enzimatic cu un substrat:



Considerăm decuplarea acestor echilibre în 4 reacții ireversibile:



Considerăm cazul în care formarea produsului de reacție P este ireversibilă $k_{22}=0$ și aplicăm aproximația stării staționare pentru complexul EHS:

$$\frac{dC_{EHS}}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 = k_{11} \cdot [S] \cdot [EH] - k_{12} \cdot [EHS] - k_{21} \cdot [EHS] = 0$$

$$k_{11} \cdot [S] \cdot [EH] - (k_{12} + k_{21}) \cdot [EHS] = 0 \quad [3]$$

Din relația [2] se obține:

$$[EH] = \frac{[E_0] - B \cdot [EHS]}{A} \quad [4]$$

Înlocuim pe [EH] conform relației [4] în relația [3] și obținem:

$$k_{11} \cdot [S] \cdot [EH] - (k_{12} + k_{21}) \cdot [EHS] = 0$$

$$k_{11} \cdot [S] \cdot \frac{[E_0] - B \cdot [EHS]}{A} - (k_{12} + k_{21}) \cdot [EHS] = 0$$

$$\frac{k_{11} \cdot [E_0] \cdot [S]}{A} - [EHS] \cdot \left(\frac{k_{11} \cdot [S] \cdot B}{A} + k_{12} + k_{21} \right) = 0$$

$$[EHS] = \frac{k_{11} \cdot [E_0] \cdot [S]}{k_{11} \cdot [S] \cdot B + (k_{12} + k_{21}) \cdot A} = \frac{k_{11} \cdot [E_0] \cdot [S]}{\Delta} \quad [5]$$

Profilul de variație a concentrației substratului S în funcție de timp este dat de relația:

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = v_1 - v_2 = k_{11} \cdot [S] \cdot [EH] - k_{12} \cdot [EHS] \quad [6]$$

Înlocuind în relația [6] pe [EHS] conform relației [5], obținem relația:

$$v \cdot A = k_{11} \cdot [E_0] \cdot [S] - (k_{11} \cdot [S] \cdot B + A \cdot k_{12}) \cdot \frac{k_{11} \cdot [E_0] \cdot [S]}{k_{11} \cdot [S] \cdot B + (k_{12} + k_{21}) \cdot A}$$

După rearanjarea termenilor se obține relația:

$$v = \frac{k_{11} \cdot k_{21} \cdot [E_0] \cdot [S]}{\Delta} = \frac{\frac{k_{21} \cdot [E_0]}{B}}{1 + \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}} \cdot \frac{A}{B} \cdot \frac{1}{[S]}}$$

Reintroducem termenii A și B conform notațiilor anterioare și obținem relația finală:

$$v = \frac{k_{11} \cdot k_{21} \cdot [E_0] \cdot [S]}{\Delta} = \frac{\frac{k_{21} \cdot [E_0]}{B}}{1 + \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}} \cdot \frac{A}{B} \cdot \frac{1}{[S]}} = \frac{\frac{k_{21} \cdot [E_0]}{1 + \frac{[H^+]}{k_{a2}} + \frac{1}{k_{b2} \cdot [H^+]}}}{1 + \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}} \cdot \frac{1 + \frac{[H^+]}{k_{a1}} + \frac{1}{k_{b1} \cdot [H^+]}}{1 + \frac{[H^+]}{k_{a2}} + \frac{1}{k_{b2} \cdot [H^+]}} \cdot \frac{1}{[S]}} =$$

$$= \frac{\frac{k_{21} \cdot [E_0]}{1 + \frac{[H^+]}{k_{a2}} + \frac{1}{k_{b2} \cdot [H^+]}}}{1 + \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}} \cdot \frac{1 + \frac{[H^+]}{k_{a1}} + \frac{1}{k_{b1} \cdot [H^+]}}{1 + \frac{[H^+]}{k_{a2}} + \frac{1}{k_{b2} \cdot [H^+]}} \cdot \frac{1}{[S]}} = \frac{\frac{k_{21} \cdot [E_0]}{1 + \frac{[H^+]}{k_{a2}} + \frac{1}{k_{b2} \cdot [H^+]}}}{1 + k_M \cdot \frac{1 + \frac{[H^+]}{k_{a1}} + \frac{1}{k_{b1} \cdot [H^+]}}{1 + \frac{[H^+]}{k_{a2}} + \frac{1}{k_{b2} \cdot [H^+]}} \cdot \frac{1}{[S]}}$$

$$v = \frac{\frac{k_{21} \cdot [E_0]}{1 + \frac{[H^+]}{k_{a2}} + \frac{1}{k_{b2} \cdot [H^+]}}}{1 + \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}} \cdot \frac{1 + \frac{[H^+]}{k_{a1}} + \frac{1}{k_{b1} \cdot [H^+]}}{1 + \frac{[H^+]}{k_{a2}} + \frac{1}{k_{b2} \cdot [H^+]}} \cdot \frac{1}{[S]}} = \frac{v_{SH}}{1 + k_{MH} \cdot \frac{1}{[S]}}$$

Se observă faptul că influența pH-ului sau a $[H^+]$ asupra reacțiilor enzimatice este complicată depinzând în principal de constantele de aciditate ale complexilor enzimatici.

Modelarea matematică a efectului pH-ului asupra reacțiilor enzimatice

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “6.3 pH reacții enzimatică 1S” în worksheetul “2 pH enzimatică 1S”.

În figura 6.3.1. se prezintă o simulare matematică a efectului pH-ului asupra reacțiilor enzimatice pentru următorii parametri de modelare: $C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $p(k_{a1})=2.5$; $p(k_{a2})=2.5$; $p(k_{b1})=-9.0$; $p(k_{b2})=-9.0$; $pH=7$.

În cazul în care valoarea pH-ului variaza pe domeniul $pH \in [1-11]$ (figura 6.3.2.) profilele de variație ale concentrațiilor substratului și produsului de reacție înregistrează modificările prezentate în figura 6.3.3. și în figura 6.3.4.

Figura nr. 6.3.1. Influența pH-ului asupra reacțiilor enzimatice cu un substrat ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $p(k_{a1})=2.5$; $p(k_{a2})=2.5$; $p(k_{b1})=-9.0$; $p(k_{b2})=-9.0$; $pH=7$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{S0}, C_{E0}, k_{11}, k_{12}, k_{21}, p(k_{a1}), p(k_{a2}), p(k_{b1}), p(k_{b2}), pH, t)$.
Scăderea concentrației reactantului S și creșterea concentrației produsului de reacție P.

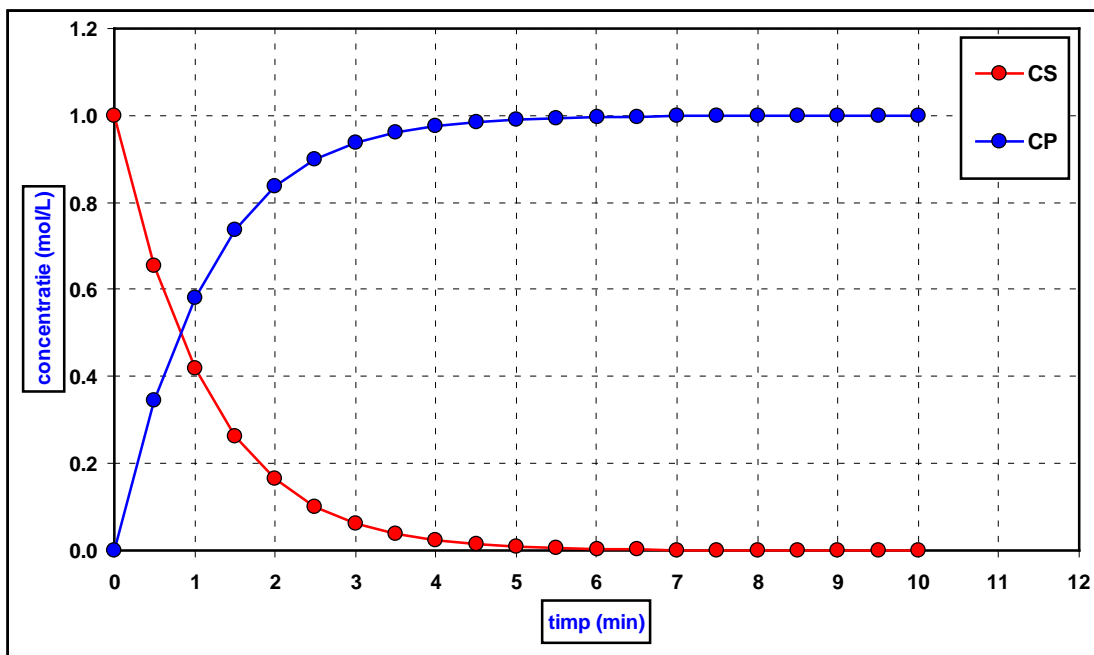


Figura nr. 6.3.2. Influența pH-ului asupra reacțiilor enzimatice cu un substrat
 ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$;
 $p(k_{a1})=2.5$; $p(k_{a2})=2.5$; $p(k_{b1})=-9.0$; $p(k_{b2})=-9.0$).
 Modelare matematică $C_A=f(C_{S0}, C_{E0}, C_{I0}, k_{11}, k_{12}, k_{21}, p(k_{a1}), p(k_{a2}), p(k_{b1}), p(k_{b2}), \text{pH}, t)$.
 Variația pH-ului pe domeniul $\text{pH} \in [1-11]$.

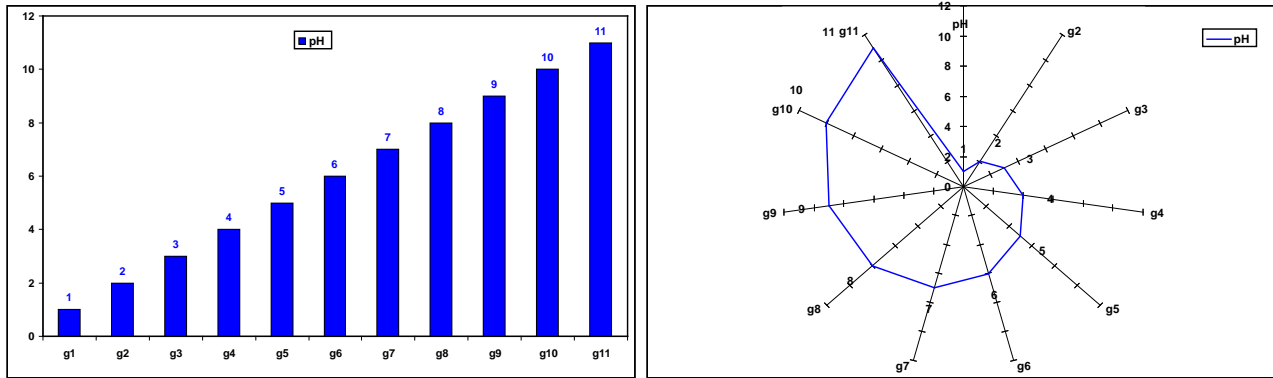


Figura nr. 6.3.3. Influența pH-ului asupra reacțiilor enzimatice cu un substrat
 ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$;
 $p(k_{a1})=2.5$; $p(k_{a2})=2.5$; $p(k_{b1})=-9.0$; $p(k_{b2})=-9.0$).
 Variațiile concentrației substratului S în timp,
 în condițiile prezentate în figura 6.3.2.

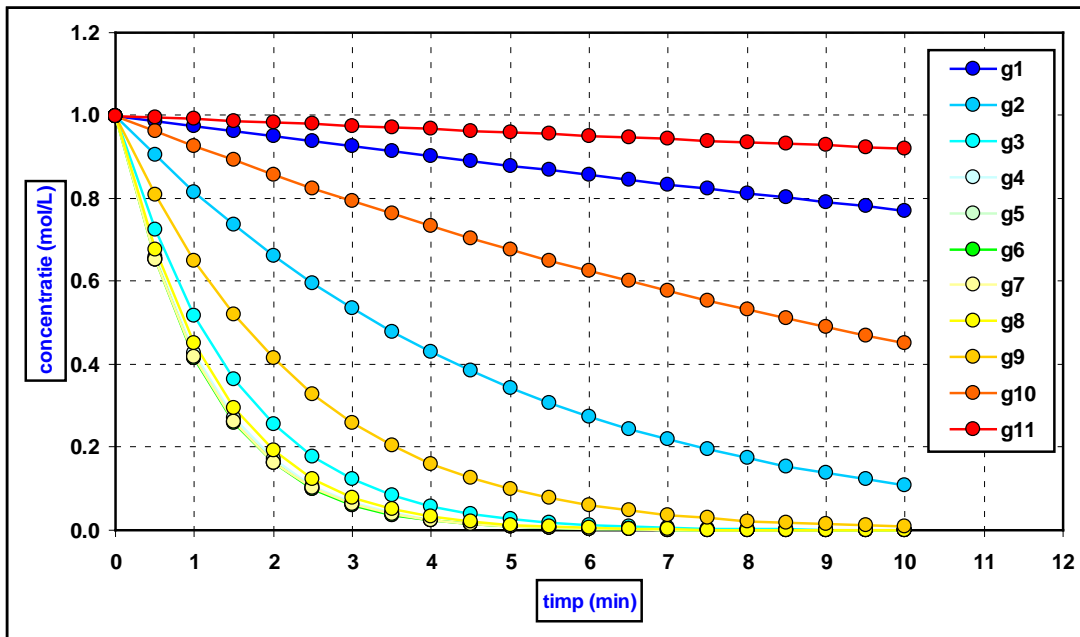
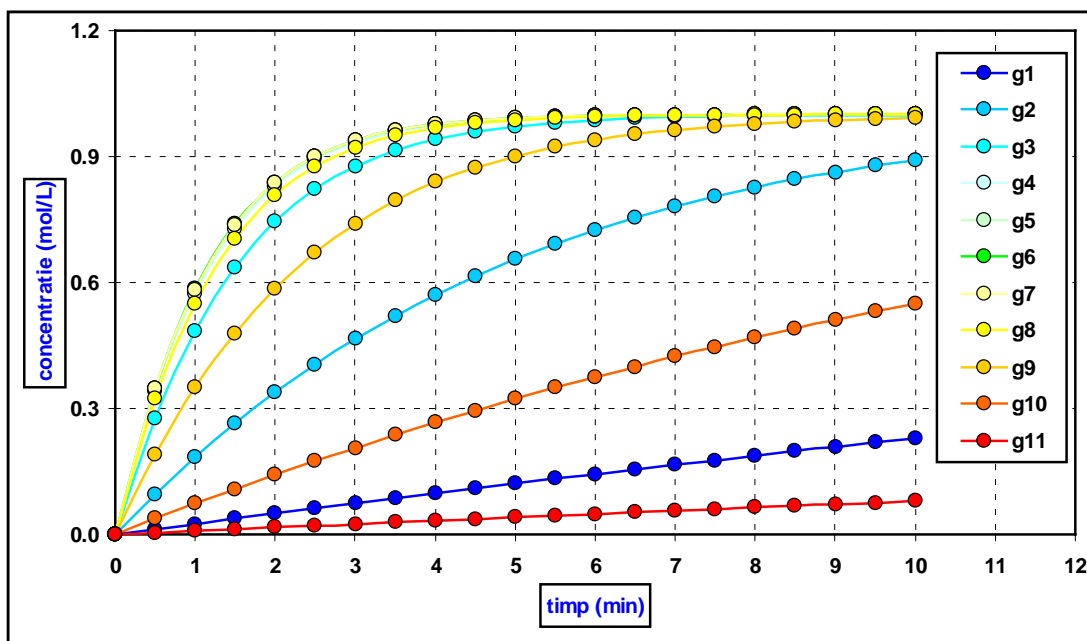


Figura nr. 6.3.4. Influența pH-ului asupra reacțiilor enzimatice cu un substrat
 ($C_{S0}=1 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=0.10 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=0.1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$;
 $p(k_{a1})=2.5$; $p(k_{a2})=2.5$; $p(k_{b1})=-9.0$; $p(k_{b2})=-9.0$).
 Variațiile concentrației produsului de reacție P în timp,
 în condițiile prezentate în figura 6.3.2.



6.4. Cinetica reacțiilor enzimatică cu două substraturi

Reacția enzimatică dintre două substraturi și o enzimă cu formarea unui număr de doi produși de reacție poate fi considerată o reacție de echilibru și poate fi simbolizată astfel:



În desfășurarea reacțiilor chimice se pot considera două mecanisme:

i) Primul mecanism consideră că într-o primă etapă substratul S_1 reacționează cu enzima E formând un complex intermediar ES_1 . În etapa a doua, acest complex va reacționa cu cel de-al doilea substrat generând un nou complex intermediar care ulterior va duce la obținerea produșilor de reacție P_1 și P_2 .

ii) Al doilea mecanism consideră inițial aceeași reacție dintre un substrat S_1 și enzima E cu formarea complexului intermediar ES_1 . Diferența care apare față de primul mecanism este aceea că, în acest caz, acest complex intermediar va genera primul produs de reacție P_1 și un alt complex intermediar care ulterior va regenera enzima și va genera cel de-al doilea produs de reacție P_2 .

6.4.1. Cinetica reacțiilor enzimatică cu două substraturi - mecanismul 1

Acest mecanism de reacție consideră următoarele echilibre:



Considerăm decuplarea acestor echilibre în 8 reacții ireversibile:





Concentrațiile inițiale ale substraturilor sunt mult mai mari comparativ cu concentrația inițială a enzimei $C_{S10} \gg C_{E0}$ și $C_{S20} \gg C_{E0}$. Concentrația enzimei libere însumată cu concentrațiile enzimei prinsă în cele trei specii intermediare trebuie să fie egală cu concentrația inițială a enzimei:

$$C_{E0} = C_E + C_{ES_1} + C_{ES_1S_2} + C_{EP_2} \quad \boxed{C_E = C_{E0} - C_{ES_1} - C_{ES_1S_2} - C_{EP_2}} \quad [1]$$

Aplicăm aproximația stării staționare pentru cele trei specii intermediare considerate în cadrul mecanismului:

$$\frac{dC_{ES_1}}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 + v_4 = 0$$

$$\boxed{k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot C_E - k_{12} \cdot C_{ES_1} - k_{21} \cdot C_{ES_1} \cdot C_{S_2} + k_{22} \cdot C_{ES_1S_2} = 0} \quad [2]$$

$$\frac{dC_{ES_1S_2}}{dt} = v_3 - v_4 - v_5 + v_6 = 0$$

$$\boxed{k_{21} \cdot C_{ES_1} \cdot C_{S_2} - k_{22} \cdot C_{ES_1S_2} - k_{31} \cdot C_{ES_1S_2} + k_{32} \cdot C_{EP_2} \cdot C_{P_1} = 0} \quad [3]$$

$$\frac{dC_{EP_2}}{dt} = v_5 - v_6 - v_7 + v_8 = 0$$

$$\boxed{k_{31} \cdot C_{ES_1S_2} - k_{32} \cdot C_{EP_2} \cdot C_{P_1} - k_{41} \cdot C_{EP_2} + k_{42} \cdot C_E \cdot C_{P_2} = 0} \quad [4]$$

Înlocuind relația [1] în relațiile [2], [3] și [4] obținem următorul sistem de ecuații:

$$\begin{cases} k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot C_E - k_{12} \cdot C_{ES_1} - k_{21} \cdot C_{ES_1} \cdot C_{S_2} + k_{22} \cdot C_{ES_1S_2} = 0 \\ k_{21} \cdot C_{ES_1} \cdot C_{S_2} - k_{22} \cdot C_{ES_1S_2} - k_{31} \cdot C_{ES_1S_2} + k_{32} \cdot C_{EP_2} \cdot C_{P_1} = 0 \\ k_{31} \cdot C_{ES_1S_2} - k_{32} \cdot C_{EP_2} \cdot C_{P_1} - k_{41} \cdot C_{EP_2} + k_{42} \cdot C_E \cdot C_{P_2} = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot [C_{E0} - C_{ES_1} - C_{ES_1S_2} - C_{EP_2}] - k_{12} \cdot C_{ES_1} - k_{21} \cdot C_{ES_1} \cdot C_{S_2} + k_{22} \cdot C_{ES_1S_2} = 0 \\ k_{21} \cdot C_{ES_1} \cdot C_{S_2} - k_{22} \cdot C_{ES_1S_2} - k_{31} \cdot C_{ES_1S_2} + k_{32} \cdot C_{EP_2} \cdot C_{P_1} = 0 \\ k_{31} \cdot C_{ES_1S_2} - k_{32} \cdot C_{EP_2} \cdot C_{P_1} - k_{41} \cdot C_{EP_2} + k_{42} \cdot [C_{E0} - C_{ES_1} - C_{ES_1S_2} - C_{EP_2}] \cdot C_{P_2} = 0 \end{cases}$$

După rearanjarea termenilor obținem sistemul de ecuații liniare:

$$\begin{cases} [k_{11} \cdot C_{S_1} + k_{12} + k_{21} \cdot C_{S_2}] \cdot C_{ES_1} + [k_{11} \cdot C_{S_1} - k_{22}] \cdot C_{ES_1S_2} + k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot C_{EP_2} = k_{11} \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1} \\ k_{21} \cdot C_{S_2} \cdot C_{ES_1} - [k_{22} + k_{31}] \cdot C_{ES_1S_2} + k_{32} \cdot C_{P_1} \cdot C_{EP_2} = 0 \\ k_{42} \cdot C_{P_2} \cdot C_{ES_1} - [k_{31} - k_{42} \cdot C_{P_2}] \cdot C_{ES_1S_2} + [k_{32} \cdot C_{P_1} + k_{41} + k_{42} \cdot C_{P_2}] \cdot C_{EP_2} = k_{42} \cdot C_{E0} \cdot C_{P_2} \end{cases}$$

Sistemul poate fi rezolvat prin **metoda lui Cramer**. Pentru simplificarea lui considerăm formarea ireversibilă a produșilor de reacție P₁ și P₂, adică vom considera că k₃₂=0 și k₄₂=0.

$$\Delta = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_{S_1} + k_{12} + k_{21} \cdot C_{S_2} & k_{11} \cdot C_{S_1} - k_{22} & k_{11} \cdot C_{S_1} \\ k_{21} \cdot C_{S_2} & -[k_{22} + k_{31}] & k_{32} \cdot C_{P_1} \\ k_{42} \cdot C_{P_2} & -[k_{31} - k_{42} \cdot C_{P_2}] & k_{32} \cdot C_{P_1} + k_{41} + k_{42} \cdot C_{P_2} \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_{S_1} + k_{12} + k_{21} \cdot C_{S_2} & k_{11} \cdot C_{S_1} - k_{22} & k_{11} \cdot C_{S_1} \\ k_{21} \cdot C_{S_2} & -[k_{22} + k_{31}] & 0 \\ 0 & -k_{31} & k_{41} \end{vmatrix} =$$

$$= -\{k_{12} \cdot k_{41} \cdot [k_{22} + k_{31}] + k_{11} \cdot k_{41} \cdot [k_{22} + k_{31}] \cdot C_{S_1} + k_{21} \cdot k_{31} \cdot k_{41} \cdot C_{S_2} + k_{11} \cdot k_{21} \cdot [k_{31} + k_{41}] \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}\}$$

$$\Delta_{ES_1} = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1} & k_{11} \cdot C_{S_1} - k_{22} & k_{11} \cdot C_{S_1} \\ 0 & -[k_{22} + k_{31}] & 0 \\ 0 & -k_{31} & k_{41} \end{vmatrix} = -k_{11} \cdot k_{41} \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1} \cdot [k_{22} + k_{31}]$$

$$\Delta_{ES_1S_2} = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_{S_1} + k_{12} + k_{21} \cdot C_{S_2} & k_{11} \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1} & k_{11} \cdot C_{S_1} \\ k_{21} \cdot C_{S_2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_{41} \end{vmatrix} = -k_{11} \cdot k_{21} \cdot k_{41} \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}$$

$$\Delta_{EP_2} = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_{S_1} + k_{12} + k_{21} \cdot C_{S_2} & k_{11} \cdot C_{S_1} - k_{22} & k_{11} \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1} \\ k_{21} \cdot C_{S_2} & -[k_{22} + k_{31}] & 0 \\ 0 & -k_{31} & 0 \end{vmatrix} = -k_{11} \cdot k_{21} \cdot k_{31} \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}$$

Soluțiile sistemului de ecuații sunt:

$$C_{ES_1} = \frac{\Delta_{ES_1}}{\Delta}$$

$$C_{ES_1S_2} = \frac{\Delta_{ES_1S_2}}{\Delta}$$

$$C_{EP_2} = \frac{\Delta_{EP_2}}{\Delta}$$

$$-\Delta = k_{12} \cdot k_{41} \cdot [k_{22} + k_{31}] + k_{11} \cdot k_{41} \cdot [k_{22} + k_{31}] \cdot C_{S_1} + k_{21} \cdot k_{31} \cdot k_{41} \cdot C_{S_2} + k_{11} \cdot k_{21} \cdot [k_{31} + k_{41}] \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}$$

$$\Delta_{ES_1} = -k_{11} \cdot k_{41} \cdot [k_{22} + k_{31}] \cdot C_{E_0} \cdot C_{S_1}$$

$$\Delta_{ES_1S_2} = -k_{11} \cdot k_{21} \cdot k_{41} \cdot C_{E_0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}$$

$$\Delta_{EP_2} = -k_{11} \cdot k_{21} \cdot k_{31} \cdot C_{E_0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}$$

Viteza de reacție a procesului enzimatic raportată la substratul S_1 este dată de relația:

$$\begin{aligned} v_{S_1} &= -\frac{dC_{S_1}}{dt} = v_1 - v_2 = k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot C_E - k_{12} \cdot C_{ES_1} = k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot (C_{E_0} - C_{ES_1} - C_{ES_1S_2} - C_{EP_2}) - k_{12} \cdot C_{ES_1} = \\ &= k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot C_{E_0} - [k_{11} \cdot C_{S_1} + k_{12}] \cdot C_{ES_1} - k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot C_{ES_1S_2} - k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot C_{EP_2} = \\ &= k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot C_{E_0} - (k_{11} \cdot C_{S_1} + k_{12}) \cdot \frac{\Delta_{ES_1}}{\Delta} - k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot \frac{\Delta_{ES_1S_2}}{\Delta} - k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot \frac{\Delta_{EP_2}}{\Delta} \end{aligned}$$

După rearanjarea termenilor se obține:

$$-\Delta \cdot v_{S_1} = k_{11} \cdot k_{21} \cdot k_{31} \cdot k_{41} \cdot C_{E_0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}$$

$$\frac{1}{v_{S_1}} = \frac{-\Delta}{k_{11} \cdot k_{21} \cdot k_{31} \cdot k_{41} \cdot C_{E_0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}}$$

Înlocuind pe Δ conform relației prezentate anterior se obține:

$$\frac{C_{E_0}}{v_{S_1}} = \frac{k_{12} \cdot k_{41} \cdot [k_{22} + k_{31}] + k_{11} \cdot k_{41} \cdot [k_{22} + k_{31}] \cdot C_{S_1} + k_{21} \cdot k_{31} \cdot k_{41} \cdot C_{S_2} + k_{11} \cdot k_{21} \cdot [k_{31} + k_{41}] \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}}{k_{11} \cdot k_{21} \cdot k_{31} \cdot k_{41} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}}$$

$$\frac{C_{E0}}{v_{S_1}} = \frac{k_{31} + k_{41}}{k_{41}} + \frac{1}{k_{11}} \cdot \frac{1}{C_{S_1}} + \frac{k_{22} + k_{31}}{k_{21} \cdot k_{31}} \cdot \frac{1}{C_{S_2}} + \frac{k_{12} \cdot [k_{22} + k_{31}]}{k_{11} \cdot k_{21} \cdot k_{31}} \cdot \frac{1}{C_{S_1} \cdot C_{S_2}}$$

Considerăm următoarele notații:

$$\beta_1 = \frac{k_{31} + k_{41}}{k_{41}}$$

$$\beta_2 = \frac{1}{k_{11}}$$

$$\beta_3 = \frac{k_{22} + k_{31}}{k_{21} \cdot k_{31}}$$

$$\beta_4 = \frac{k_{12} \cdot [k_{22} + k_{31}]}{k_{11} \cdot k_{21} \cdot k_{31}} = \frac{k_{12}}{k_{11}} \cdot \beta_3$$

Relația care permite determinarea profilului de variație a concentrației substratului S_1 în funcție de timp este:

$$v_{S_1} = \frac{C_{E0}}{\beta_1 + \beta_2 \cdot \frac{1}{C_{S_1}} + \beta_3 \cdot \frac{1}{C_{S_2}} + \frac{k_{12}}{k_{11}} \cdot \beta_3 \cdot \frac{1}{C_{S_1} \cdot C_{S_2}}} = \frac{C_{E0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}}{\beta_1 \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2} + \beta_2 \cdot C_{S_2} + \beta_3 \cdot C_{S_1} + \frac{k_{12}}{k_{11}} \cdot \beta_3}$$

$$v_{S_1} = \frac{C_{E0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}}{\beta_1 \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2} + \beta_3 \cdot C_{S_1} + \beta_2 \cdot C_{S_2} + \frac{k_{12}}{k_{11}} \cdot \beta_3}$$

Se evidențiază similaritatea ecuației obținute (în cazul acestui mecanism al reacțiilor enzimatiche cu două substraturi) cu relația obținută în cazul reacțiilor enzimatiche cu un substrat :

$$v_S = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M}$$

Modelarea matematică a cineticii reacțiilor enzimatiche cu două substraturi - mecanismul 1

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “6.4 Reacții enzimatiche 2S” în worksheetul “1 enzimatiche 2S(M1)”.

În figura 6.4.1.1. se prezintă variațiile concentrațiilor reactanților și produșilor de reacție în cazul cineticii reacțiilor enzimatice cu două substraturi - mecanismul 1 pentru următorii parametri de modelare: $C_{S10}=2 \text{ mol/L}$; $C_{S20}=2.5 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=1.1 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=0.9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{22}=0,4 \text{ min}^{-1}$; $k_{31}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{32}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{41}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{42}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Am considerat variația concentrației enzimelor pe domeniul $C_{E0} \in [0.1-1.1 \text{ mol/L}]$ (figura 6.4.1.2.). În figurile 6.4.1.3. – 6.4.1.5. se prezintă variațiile corespunzătoare ale substraturilor S_1 și S_2 și ale produșilor de reacție P_1 și P_2 .

Figura nr. 6.4.1.1. Cinetica reacțiilor enzimatice cu două substraturi

($C_{S10}=2 \text{ mol/L}$; $C_{S20}=2.5 \text{ mol/L}$; $C_{E0}=1.1 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=0.9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{22}=0,4 \text{ min}^{-1}$; $k_{31}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{32}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{41}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{42}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{S10}, C_{S20}, C_{E0}, k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{22}, k_{31}, k_{32}, k_{41}, k_{42}, t)$.

Scăderea concentrației substraturilor S_1 și S_2 și creșterea concentrației produșilor de reacție P_1 și P_2 .

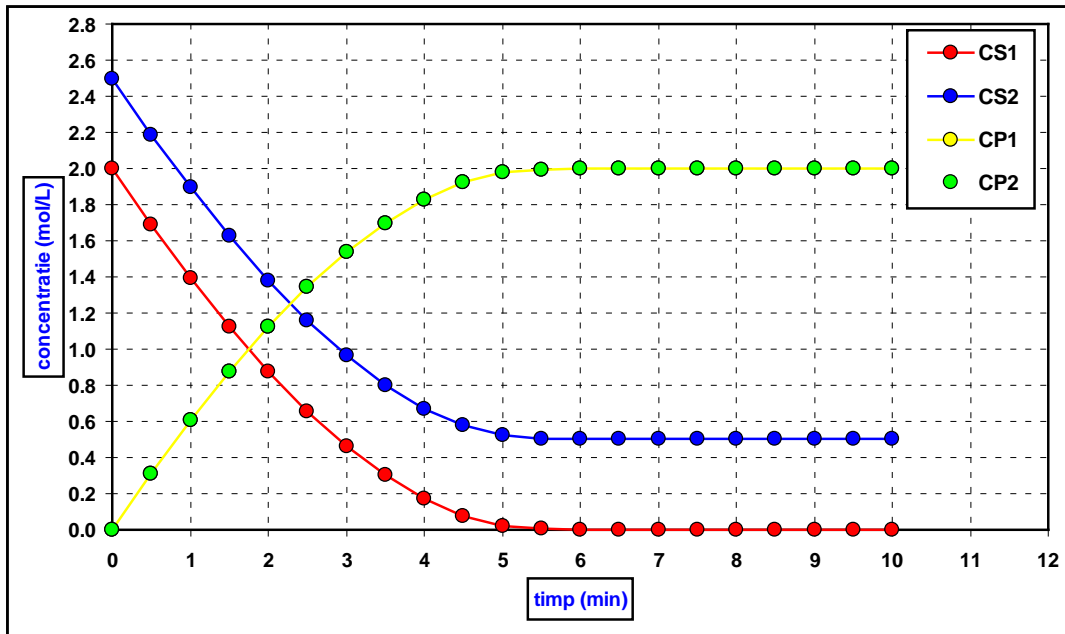


Figura nr. 6.4.1.2. Cinetica reacțiilor enzimatice cu două substraturi
 ($C_{S10}=2 \text{ mol/L}$; $C_{S20}=2.5 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=0.9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{22}=0,4 \text{ min}^{-1}$;
 $k_{31}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{32}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{41}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{42}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).
 Modelare matematică $C_A=f(C_{S10}, C_{S20}, C_{E0}, k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{22}, k_{31}, k_{32}, k_{41}, k_{42}, t)$.
 Variația concentrației enzimice pe domeniul $C_{E0} \in [0.1-1.1 \text{ mol/L}]$.

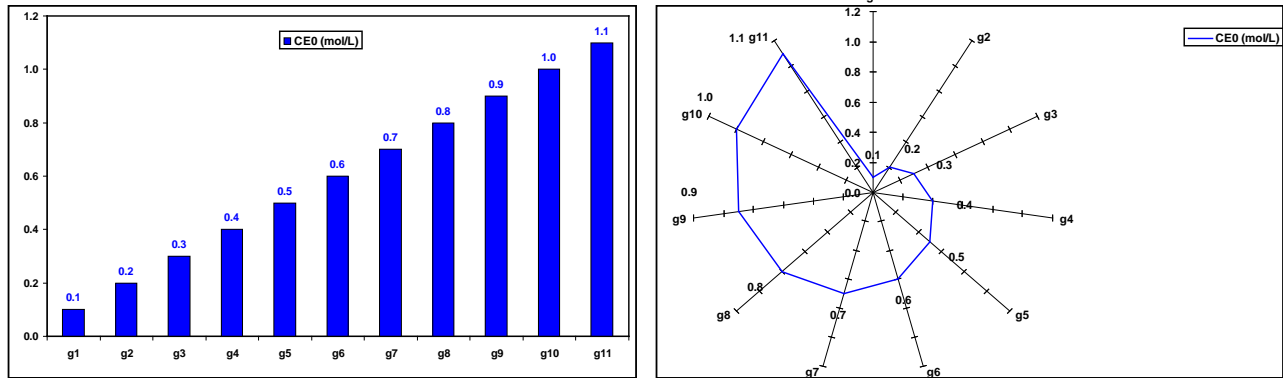


Figura nr. 6.4.1.3. Cinetica reacțiilor enzimatice cu două substraturi
 ($C_{S10}=2 \text{ mol/L}$; $C_{S20}=2.5 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=0.9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{22}=0,4 \text{ min}^{-1}$;
 $k_{31}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{32}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{41}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{42}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).
 Variațiile concentrației substratului S_1 în timp,
 în condițiile prezentate în figura 6.4.1.2.

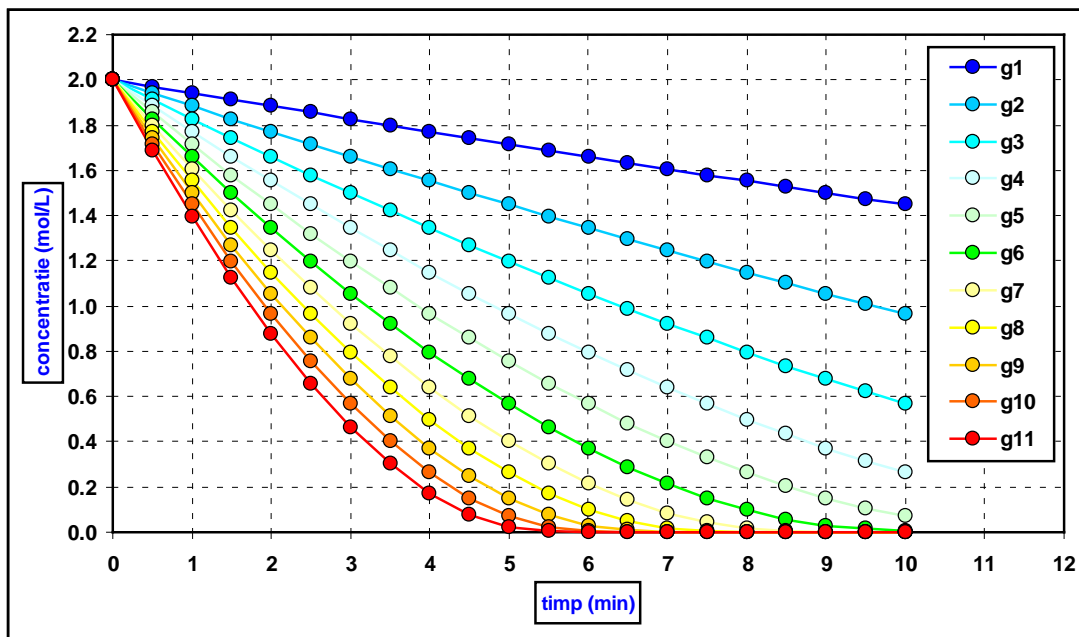


Figura nr. 6.4.1.4. Cinetica reacțiilor enzimatice cu două substraturi
 ($C_{S10}=2 \text{ mol/L}$; $C_{S20}=2.5 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=0.9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{22}=0,4 \text{ min}^{-1}$;
 $k_{31}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{32}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{41}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{42}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).
 Variațiile concentrației substratului S_2 în timp,
 în condițiile prezentate în figura 6.4.1.2.

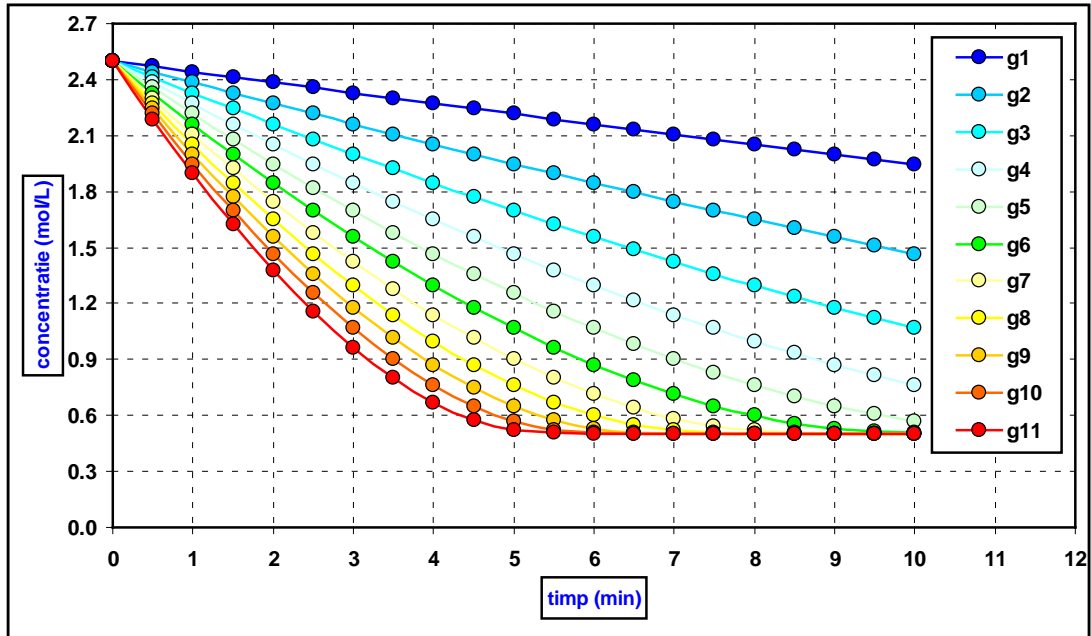
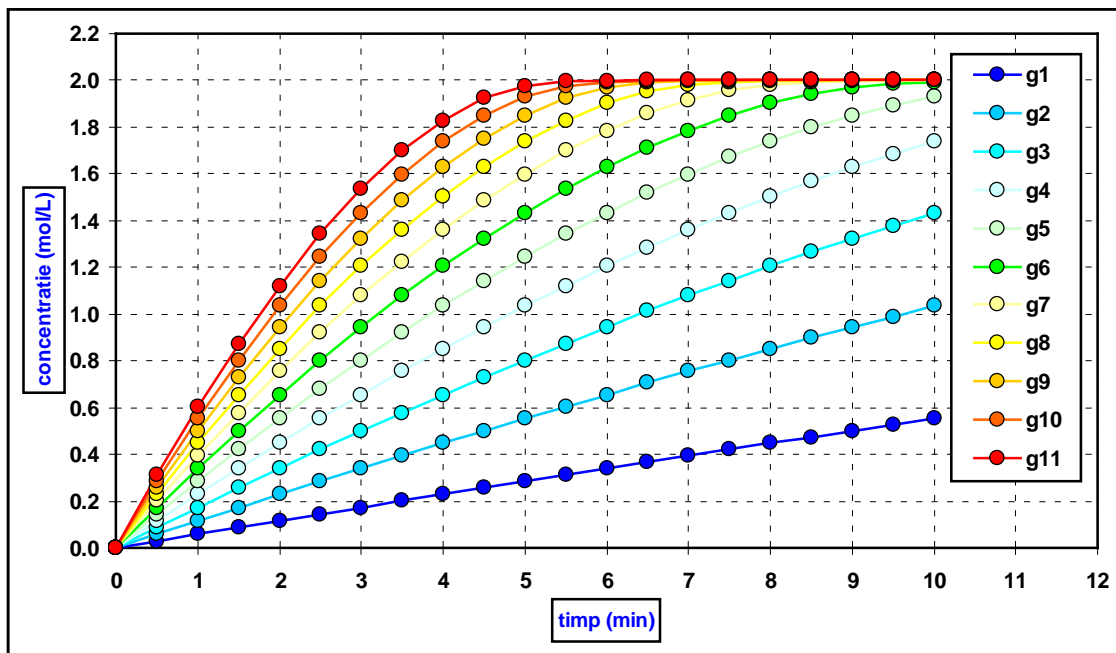
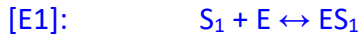


Figura nr. 6.4.1.5. Cinetica reacțiilor enzimatice cu două substraturi
 ($C_{S10}=2 \text{ mol/L}$; $C_{S20}=2.5 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=0.9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{22}=0,4 \text{ min}^{-1}$;
 $k_{31}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{32}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{41}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{42}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).
 Variațiile concentrației produsilor de reacție P_1 și P_2 în timp,
 în condițiile prezentate în figura 6.4.1.2.

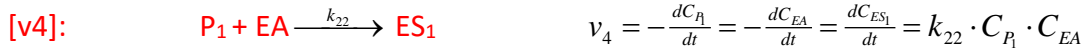


6.4.2. Cinetica reacțiilor enzimatice cu două substraturi - mecanismul 2

Acest mecanism de reacție consideră următoarele echilibre:



Considerăm decuplarea acestor echilibre în 8 reacții ireversibile:



Concentrațiile inițiale ale substraturilor sunt mult mai mari comparativ cu concentrația inițială a enzimei $C_{S_{10}} \gg C_{E0}$ și $C_{S_{20}} \gg C_{E0}$. Concentrația enzimei libere însumată cu concentrațiile enzimei prinsă în cele trei specii intermediare trebuie să fie egală cu concentrația inițială a enzimei:

$$C_{E0} = C_E + C_{ES_1} + C_{EA} + C_{EAS_2} \quad C_E = C_{E0} - C_{ES_1} - C_{EA} - C_{EAS_2} \quad [1]$$

Aplicăm aproximația stării staționare pentru cele trei specii intermediare considerate în cadrul mecanismului:

$$\frac{dC_{ES_1}}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 + v_4 = 0$$

$$k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot C_E - k_{12} \cdot C_{ES_1} - k_{21} \cdot C_{ES_1} + k_{22} \cdot C_{P_1} \cdot C_{EA} = 0 \quad [2]$$

$$\frac{dC_{EA}}{dt} = v_3 - v_4 - v_5 + v_6 = 0$$

$$k_{21} \cdot C_{ES_1} \cdot C_{S_2} - k_{22} \cdot C_{P_1} \cdot C_{EA} - k_{31} \cdot C_{EA} \cdot C_{S_2} + k_{32} \cdot C_{EAS_2} = 0 \quad [3]$$

$$\frac{dC_{EAS_2}}{dt} = v_5 - v_6 - v_7 + v_8 = 0$$

$$k_{31} \cdot C_{EA} \cdot C_{S_2} - k_{32} \cdot C_{EAS_2} - k_{41} \cdot C_{EAS_2} + k_{42} \cdot C_E \cdot C_{P_2} = 0 \quad [4]$$

Înlocuind relația [1] în relațiile [2], [3] și [4] obținem următorul sistem de ecuații:

$$\begin{cases} k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot C_E - k_{12} \cdot C_{ES_1} - k_{21} \cdot C_{ES_1} + k_{22} \cdot C_{P_1} \cdot C_{EA} = 0 \\ k_{21} \cdot C_{ES_1} - k_{22} \cdot C_{P_1} \cdot C_{EA} - k_{31} \cdot C_{EA} \cdot C_{S_2} + k_{32} \cdot C_{EAS_2} = 0 \\ k_{31} \cdot C_{EA} \cdot C_{S_2} - k_{32} \cdot C_{EAS_2} - k_{41} \cdot C_{EAS_2} + k_{42} \cdot C_E \cdot C_{P_2} = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot [C_{E0} - C_{ES_1} - C_{EA} - C_{EAS_2}] - k_{12} \cdot C_{ES_1} - k_{21} \cdot C_{ES_1} + k_{22} \cdot C_{P_1} \cdot C_{EA} = 0 \\ k_{21} \cdot C_{ES_1} - k_{22} \cdot C_{P_1} \cdot C_{EA} - k_{31} \cdot C_{EA} \cdot C_{S_2} + k_{32} \cdot C_{EAS_2} = 0 \\ k_{31} \cdot C_{EA} \cdot C_{S_2} - k_{32} \cdot C_{EAS_2} - k_{41} \cdot C_{EAS_2} + k_{42} \cdot [C_{E0} - C_{ES_1} - C_{EA} - C_{EAS_2}] \cdot C_{P_2} = 0 \end{cases}$$

După rearanjarea termenilor obținem sistemul de ecuații liniare:

$$\begin{cases} [k_{11} \cdot C_{S_1} + k_{12} + k_{21}] \cdot C_{ES_1} + [k_{11} \cdot C_{S_1} - k_{22} \cdot C_{P_1}] \cdot C_{EA} + k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot C_{EAS_2} = k_{11} \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1} \\ k_{21} \cdot C_{ES_1} - [k_{22} \cdot C_{P_1} + k_{31} \cdot C_{S_2}] \cdot C_{EA} + k_{32} \cdot C_{EAS_2} = 0 \\ k_{42} \cdot C_{P_2} \cdot C_{ES_1} - [k_{31} \cdot C_{S_2} - k_{42} \cdot C_{P_2}] \cdot C_{EA} + [k_{32} + k_{41} + k_{42} \cdot C_{P_2}] \cdot C_{EAS_2} = k_{42} \cdot C_{E0} \cdot C_{P_2} \end{cases}$$

Sistemul poate fi rezolvat în cazul general prin [metoda lui Cramer](#) determinându-se astfel necunoscutele C_{ES_1} , C_{EA} și C_{EAS_2} . Într-un caz particular, pentru simplificarea lui considerăm etapele de formare ale produșilor de reacție ca fiind ireversibile. În acest caz considerăm $k_{22} = k_{42} = 0$:

$$\Delta = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_{S_1} + k_{12} + k_{21} & k_{11} \cdot C_{S_1} - k_{22} \cdot C_{P_1} & k_{11} \cdot C_{S_1} \\ k_{21} & -[k_{22} \cdot C_{P_1} + k_{31} \cdot C_{S_2}] & k_{32} \\ k_{42} \cdot C_{P_2} & -[k_{31} \cdot C_{S_2} - k_{42} \cdot C_{P_2}] & k_{32} + k_{41} + k_{42} \cdot C_{P_2} \end{vmatrix} =$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_{S_1} + k_{12} + k_{21} & k_{11} \cdot C_{S_1} & k_{11} \cdot C_{S_1} \\ k_{21} & -k_{31} \cdot C_{S_2} & k_{32} \\ 0 & -k_{31} \cdot C_{S_2} & k_{32} + k_{41} \end{vmatrix} =$$

$$= -k_{11} \cdot k_{31} \cdot [k_{41} + k_{21}] \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2} - k_{11} \cdot k_{21} \cdot [k_{32} + k_{41}] \cdot C_{S_1} - k_{31} \cdot k_{41} \cdot [k_{12} + k_{21}] \cdot C_{S_2}$$

$$\Delta_{ES_1} = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1} & k_{11} \cdot C_{S_1} & k_{11} \cdot C_{S_1} \\ 0 & -k_{31} \cdot C_{S_2} & k_{32} \\ 0 & -k_{31} \cdot C_{S_2} & k_{32} + k_{41} \end{vmatrix} = -k_{11} \cdot k_{31} \cdot k_{41} \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}$$

$$\Delta_{EA} = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_{S_1} + k_{12} + k_{21} & k_{11} \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1} & k_{11} \cdot C_{S_1} \\ k_{21} & 0 & k_{32} \\ 0 & 0 & k_{32} + k_{41} \end{vmatrix} = -k_{11} \cdot k_{21} \cdot [k_{32} + k_{41}] \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1}$$

$$\Delta_{EAS_2} = \begin{vmatrix} k_{11} \cdot C_{S_1} + k_{12} + k_{21} & k_{11} \cdot C_{S_1} & k_{11} \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1} \\ k_{21} & -k_{31} \cdot C_{S_2} & 0 \\ 0 & -k_{31} \cdot C_{S_2} & 0 \end{vmatrix} = -k_{11} \cdot k_{21} \cdot k_{31} \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}$$

Soluțiile sistemului de ecuații sunt:

$$C_{ES_1} = \frac{\Delta_{ES_1}}{\Delta}$$

$$C_{EA} = \frac{\Delta_{EA}}{\Delta}$$

$$C_{EAS_2} = \frac{\Delta_{EAS_2}}{\Delta}$$

$$-\Delta = k_{11} \cdot k_{31} \cdot [k_{41} + k_{21}] \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2} + k_{11} \cdot k_{21} \cdot [k_{32} + k_{41}] \cdot C_{S_1} + k_{31} \cdot k_{41} \cdot [k_{12} + k_{21}] \cdot C_{S_2}$$

$$-\Delta_{ES_1} = k_{11} \cdot k_{31} \cdot k_{41} \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}$$

$$-\Delta_{EA} = k_{11} \cdot k_{21} \cdot [k_{32} + k_{41}] \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1}$$

$$-\Delta_{EAS_2} = k_{11} \cdot k_{21} \cdot k_{31} \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}$$

Viteza de reacție a procesului enzimatic raportată la substratul S_1 este dată de relația:

$$\begin{aligned} v_{S_1} &= -\frac{dC_{S_1}}{dt} = v_1 - v_2 = k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot C_E - k_{12} \cdot C_{ES_1} = k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot (C_{E0} - C_{ES_1} - C_{EA} - C_{EAS_2}) - k_{12} \cdot C_{ES_1} = \\ &= k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot C_{E0} - [k_{11} \cdot C_{S_1} + k_{12}] \cdot C_{ES_1} - k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot C_{EA} - k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot C_{EAS_2} = \\ &= k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot C_{E0} - (k_{11} \cdot C_{S_1} + k_{12}) \cdot \frac{\Delta_{ES_1}}{\Delta} - k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot \frac{\Delta_{EA}}{\Delta} - k_{11} \cdot C_{S_1} \cdot \frac{\Delta_{EAS_2}}{\Delta} \end{aligned}$$

După rearanjarea termenilor se obține:

$$-\Delta \cdot v_{S_1} = k_{11} \cdot k_{21} \cdot k_{31} \cdot k_{41} \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}$$

$$\frac{1}{v_{S_1}} = \frac{-\Delta}{k_{11} \cdot k_{21} \cdot k_{31} \cdot k_{41} \cdot C_{E0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}}$$

Înlocuind pe Δ conform relației prezentate anterior se obține:

$$\frac{C_{E0}}{v_{S_1}} = \frac{k_{11} \cdot k_{31} \cdot [k_{41} + k_{21}] \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2} + k_{11} \cdot k_{21} \cdot [k_{32} + k_{41}] \cdot C_{S_1} + k_{31} \cdot k_{41} \cdot [k_{12} + k_{21}] \cdot C_{S_2}}{k_{11} \cdot k_{21} \cdot k_{31} \cdot k_{41} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}}$$

$$\boxed{\frac{C_{E0}}{v_{S_1}} = \frac{k_{21} + k_{41}}{k_{21} \cdot k_{41}} + \frac{k_{32} + k_{41}}{k_{31} \cdot k_{41}} \cdot \frac{1}{C_{S_2}} + \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11} \cdot k_{21}} \cdot \frac{1}{C_{S_1}}}$$

Considerăm următoarele notații:

$$\alpha_1 = \frac{k_{21} + k_{41}}{k_{21} \cdot k_{41}}$$

$$\alpha_2 = \frac{k_{32} + k_{41}}{k_{31} \cdot k_{41}}$$

$$\alpha_3 = \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11} \cdot k_{21}}$$

$$\frac{C_{E0}}{v_{S_1}} = \frac{k_{21} + k_{41}}{k_{21} \cdot k_{41}} + \frac{k_{32} + k_{41}}{k_{31} \cdot k_{41}} \cdot \frac{1}{C_{S_2}} + \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11} \cdot k_{21}} \cdot \frac{1}{C_{S_1}}$$

Relația care permite determinarea profilului de variație a concentrației substratului S_1 în funcție de timp este:

$$v_{S_1} = \frac{C_{E0}}{\alpha_1 + \alpha_2 \cdot \frac{1}{C_{S_2}} + \alpha_3 \cdot \frac{1}{C_{S_1}}} = \frac{C_{E0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}}{\alpha_1 \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2} + \alpha_2 \cdot C_{S_1} + \alpha_3 \cdot C_{S_2}}$$

$$v_{S_1} = \frac{C_{E0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}}{\alpha_1 \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2} + \alpha_2 \cdot C_{S_1} + \alpha_3 \cdot C_{S_2}}$$

Considerăm formele liniarizate ale ecuațiilor cinetice ale reacțiilor enzimatice cu două substraturi.

Mecanismul 1:

$$\frac{C_{E0}}{v_{S_1}} = \beta_1 + \beta_2 \cdot \frac{1}{C_{S_1}} + \beta_3 \cdot \frac{1}{C_{S_2}} + \beta_4 \cdot \frac{1}{C_{S_1} \cdot C_{S_2}}$$

Mecanismul 2:

$$\frac{C_{E0}}{v_{S_1}} = \alpha_1 + \alpha_3 \cdot \frac{1}{C_{S_1}} + \alpha_2 \cdot \frac{1}{C_{S_2}}$$

Constantele β și α pot fi determinate considerând modelul de regresie liniară:

$$y = a + b \cdot x_1 + c \cdot x_2 + d \cdot x_1 \cdot x_2$$

unde:

$$y = \frac{C_{E0}}{v_{S_1}}$$

$$x_1 = \frac{1}{C_{S_1}}$$

$$x_2 = \frac{1}{C_{S_2}}$$

Modelarea matematică a cineticii reacțiilor enzimatice cu două substraturi - mecanismul 2

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “6.4 Reacții enzimatice 2S” în worksheetul “2 enzimatic 2S(M2)”.

În figura 6.4.2.1. se prezintă variațiile concentrațiilor reactanților și produșilor de reacție în cazul cineticii reacțiilor enzimatice cu două substraturi - mecanismul 2 pentru următorii parametri de modelare: $C_{S10}=2$ mol/L; $C_{S20}=2.5$ mol/L; $C_{E0}=1.0$ mol/L; $k_{11}=10$ L·mol⁻¹·min⁻¹; $k_{12}=1$ min⁻¹; $k_{21}=0.9$ min⁻¹; $k_{22}=0$ L·mol⁻¹·min⁻¹; $k_{31}=1$ L·mol⁻¹·min⁻¹; $k_{32}=0.2$ min⁻¹; $k_{41}=50$ min⁻¹; $k_{42}=0$ L·mol⁻¹·min⁻¹.

Am considerat variația concentrației enzeimei pe domeniul $C_{E0} \in [0.1-1.1$ mol/L] (figura 6.4.2.2.). În figurile 6.4.2.3. – 6.4.2.5. se prezintă variațiile corespunzătoare ale substraturilor S_1 și S_2 și produșilor de reacție P_1 și P_2 .

Figura nr. 6.4.2.1. Cinetica reacțiilor enzimatice cu două substraturi

($C_{S10}=2$ mol/L; $C_{S20}=2.5$ mol/L; $C_{E0}=1.1$ mol/L; $k_{11}=10$ L·mol⁻¹·min⁻¹; $k_{12}=1$ min⁻¹; $k_{21}=0.9$ min⁻¹; $k_{22}=0$ L·mol⁻¹·min⁻¹; $k_{31}=1$ L·mol⁻¹·min⁻¹; $k_{32}=0.2$ min⁻¹; $k_{41}=50$ min⁻¹; $k_{42}=0$ L·mol⁻¹·min⁻¹).

Modelare matematică $C_A=f(C_{S10}, C_{S20}, C_{E0}, k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{22}, k_{31}, k_{32}, k_{41}, k_{42}, t)$.

Scăderea concentrației substraturilor S_1 și S_2 și creșterea concentrației produșilor de reacție P_1 și P_2 .

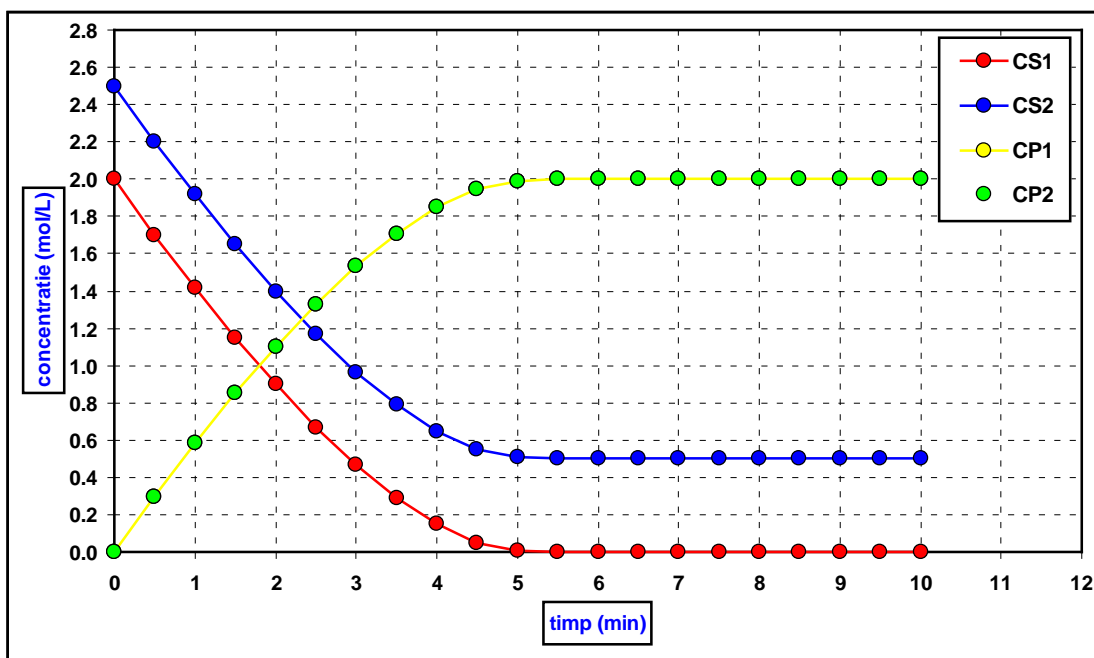


Figura nr. 6.4.2.2. Cinetica reacțiilor enzimatice cu două substraturi
 ($C_{S10}=2 \text{ mol/L}$; $C_{S20}=2.5 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=0.9 \text{ min}^{-1}$;
 $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{31}=1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.2 \text{ min}^{-1}$; $k_{41}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{42}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).
 Modelare matematică $C_A=f(C_{S10}, C_{S20}, C_{E0}, k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{22}, k_{31}, k_{32}, k_{41}, k_{42}, t)$.
 Variația concentrației enzimelor pe domeniul $C_{E0} \in [0.1-1.1 \text{ mol/L}]$.

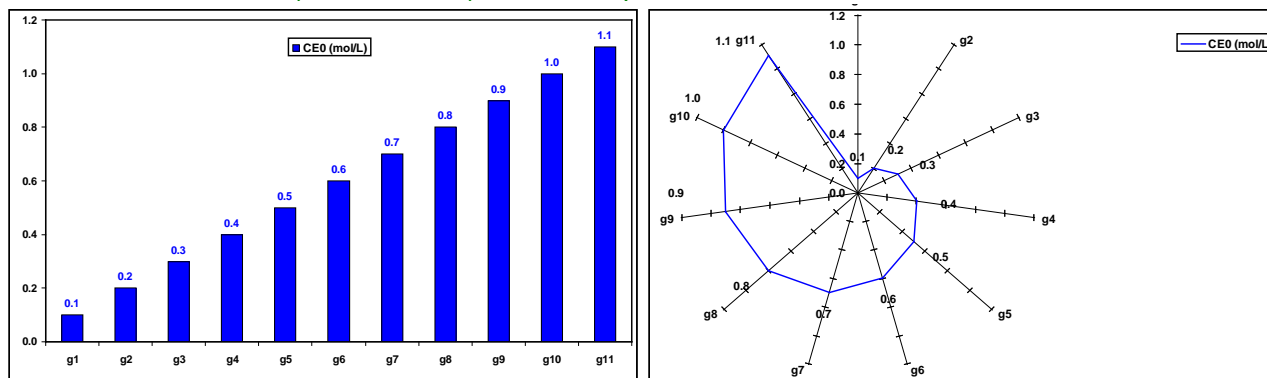


Figura nr. 6.4.2.3. Cinetica reacțiilor enzimatice cu două substraturi
 ($C_{S10}=2 \text{ mol/L}$; $C_{S20}=2.5 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=0.9 \text{ min}^{-1}$;
 $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{31}=1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.2 \text{ min}^{-1}$; $k_{41}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{42}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).
 Variațiile concentrației substratului S_1 în timp,
 în condițiile prezentate în figura 6.4.2.2.

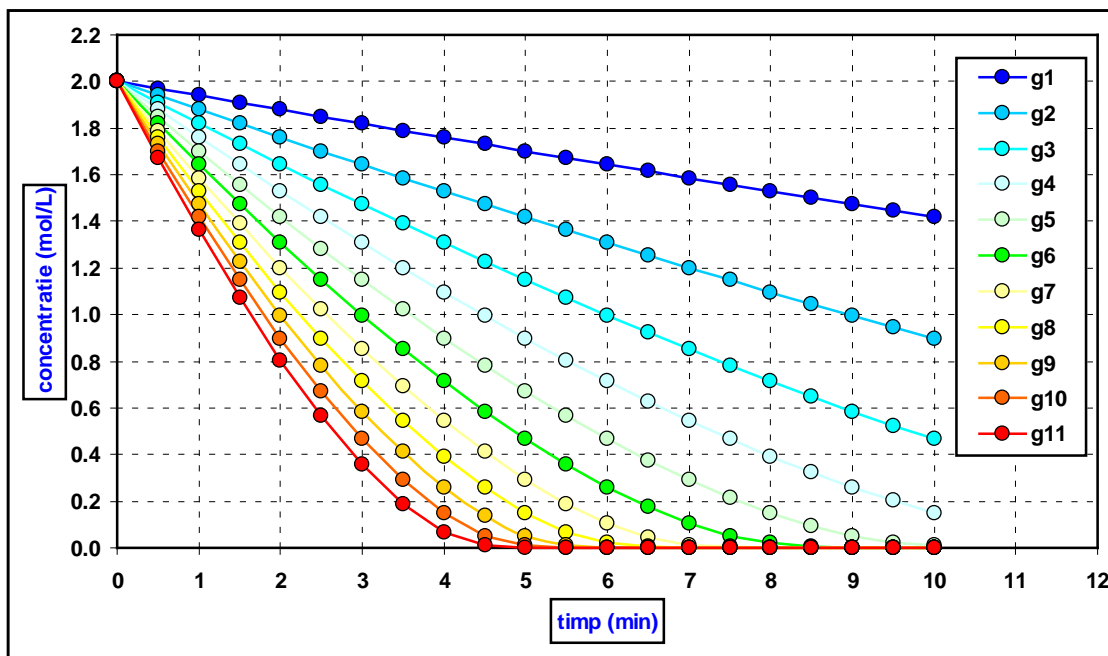


Figura nr. 6.4.2.4. Cinetica reacțiilor enzimatice cu două substraturi
 ($C_{S10}=2 \text{ mol/L}$; $C_{S20}=2.5 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=0.9 \text{ min}^{-1}$;
 $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{31}=1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.2 \text{ min}^{-1}$; $k_{41}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{42}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).
 Variațiile concentrației substratului S_2 în timp,
 în condițiile prezentate în figura 6.4.2.2.

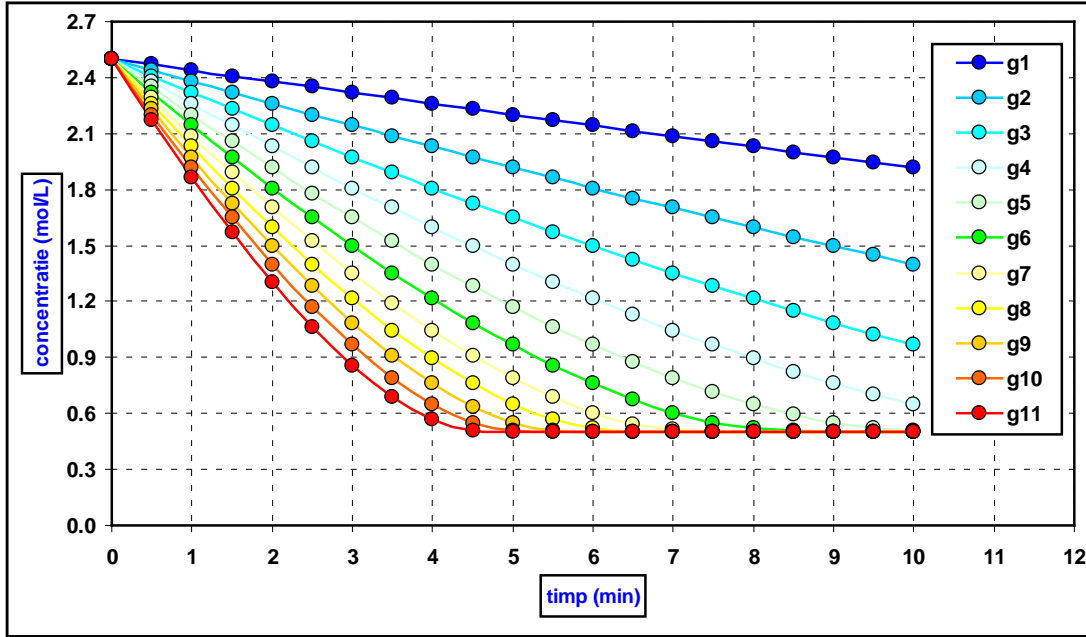
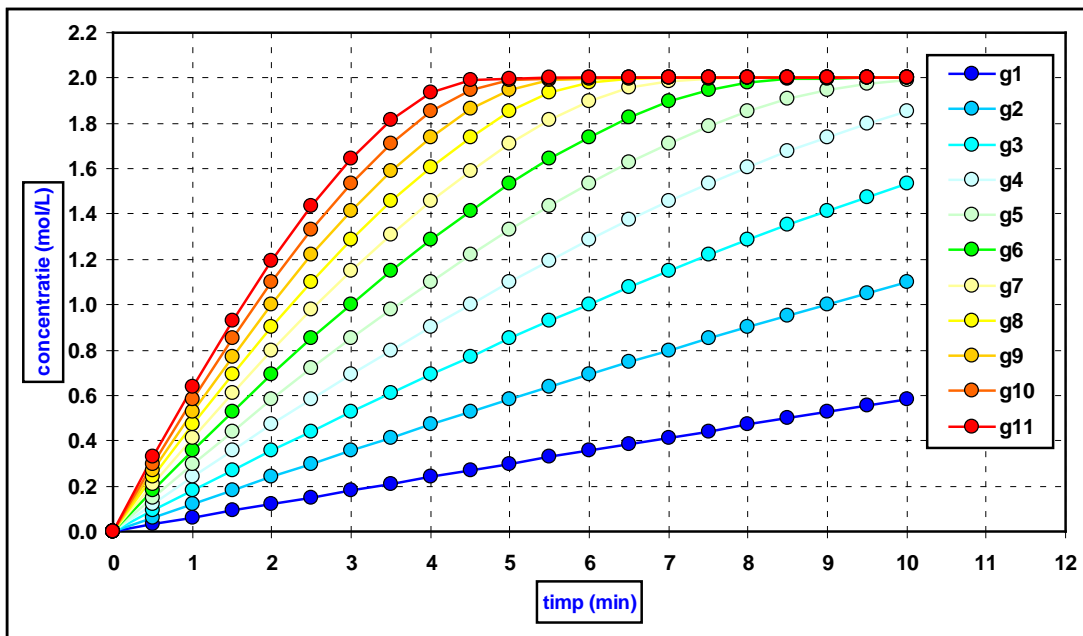


Figura nr. 6.4.2.5. Cinetica reacțiilor enzimatice cu două substraturi
 ($C_{S10}=2 \text{ mol/L}$; $C_{S20}=2.5 \text{ mol/L}$; $k_{11}=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{12}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{21}=0.9 \text{ min}^{-1}$;
 $k_{22}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{31}=1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{32}=0.2 \text{ min}^{-1}$; $k_{41}=50 \text{ min}^{-1}$; $k_{42}=0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).
 Variațiile concentrației produșilor de reacție P_1 și P_2 în timp,
 în condițiile prezentate în figura 6.4.2.2.



7. CATALIZA HETEROGENĂ

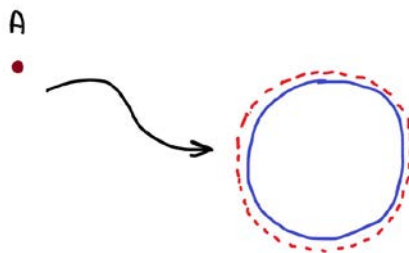
7.1. Etapele procesului catalitic heterogen

Procesul catalitic heterogen consideră existența în sistemul de reacție a unor faze diferite. În majoritatea cazurilor cu importanță practică, procesul catalitic heterogen se referă la realizarea unor reacții chimice cu reactanți și produși de reacție gazoși în prezența unor catalizatori solizi, în condiții de temperaturi sau presiuni ridicate (în care procesul de absorbție fizică este mult mai redus comparativ cu absorbția chimică). Similar reacțiilor catalitice omogene, în cataliza heterogenă rolul catalizatorului este acela de a reduce energia de activare a procesului prin modificarea mecanismului de reacție.

Procesul catalitic heterogen se desfășoară în mai multe etape, fiecare dintre acestea desfășurându-se cu o anumită viteză. Cea mai lentă viteză va controla procesul global.

În cazul catalizei heterogene în care reactanții și produșii de reacție sunt în fază gazoasă iar catalizatorul reprezintă o fază solidă poroasă, etapele se realizează în următoarea succesiune:

[1] difuzia reactanților prin masa fluidului spre suprafața catalizatorului:



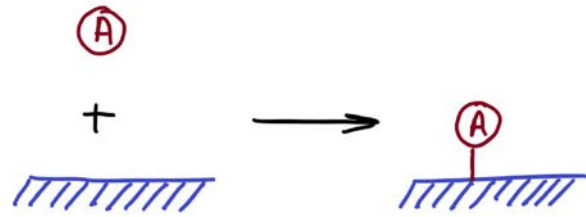
[2] difuzia reactanților prin filmul de fluid care înconjoară suprafața particulei catalizatorului:



[3] difuzia reactanților prin porii catalizatorului (macropori și micropori):



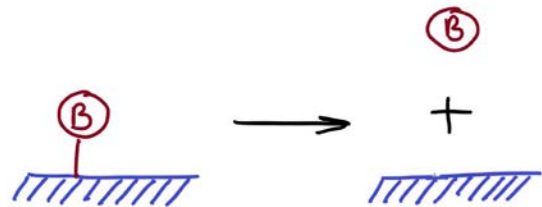
[4] absorbția reactanților pe suprafața activă a catalizatorului:



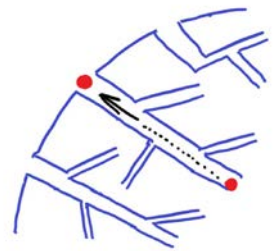
[5] reacția chimică propriu zisă:



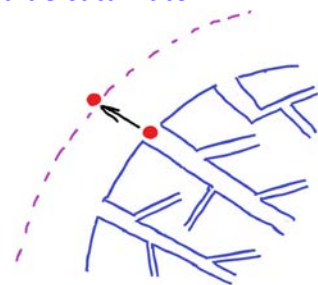
[6] desorbția produsilor de reacție de pe suprafața activă a catalizatorului:



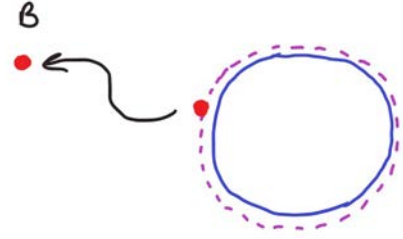
[7] difuzia internă, prin porii catalizatorului, a produsilor de reacție spre suprafața particulei:



[8] difuzia produsilor de reacție prin filmul de fluid care înconjoară particula de catalizator:

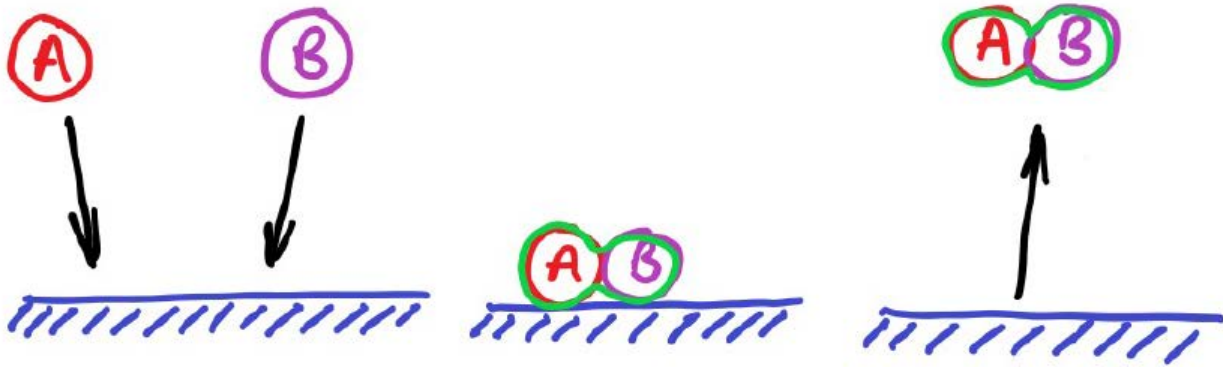


[9] difuzia externă a produșilor de reacție în masa fluidului:

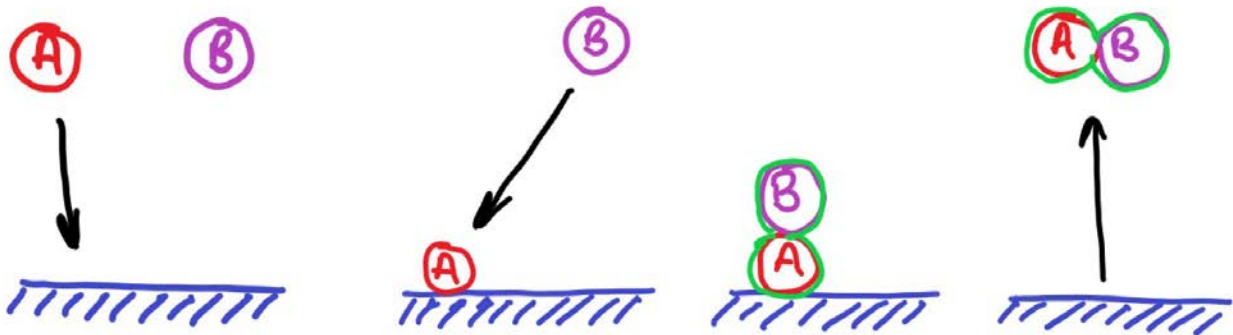


În cazul în care cea mai mică viteză este una dintre vitezele etapelor 4, 5 și 6, procesul catalitic heterogen va avea o cinetică globală controlată chimic. În cazul în care cea mai mică viteză este una dintre vitezele etapelor 1, 2, 3, 7, 8 și 9 procesul catalitic heterogen va avea o cinetică globală controlată de transferul de masă (control difuziv).

În funcție de modul în care se realizează etapele 4 și 5 mecanismul procesului se poate desfășura în mod diferit. **Mecanismul Langmuir-Hinshelwood** consideră o absorbție inițială a ambilor reactanți pe suprafața catalizatorului, etapă urmată de reacția chimică propriu zisă și desorbția produșilor de reacție.



Mecanismul Eley-Rideal consideră absorbția unui reactant A pe suprafața catalizatorului, etapă urmată de reacția chimică propriu zisă cu reactantul B fără ca acesta să fie absorbit pe suprafața catalizatorului.



7.2. Izoterma lui Langmuir

Considerăm procesele de absorbție a reactanților și desorbția produșilor de reacție de natură chimică. Simbolizăm procesul de absorbție similar unei reacții reversibile:



Considerăm decuplarea acestui echilibru în reacțiile ireversibile componente:



Datorită faptului că reacția catalitică heterogenă decurge prin intermediul fazei gazoase (reactanții și produșii de reacție) și a fazei solide (catalizatorul), transformăm ecuațiile cinetice din termeni de concentrații în termeni de presiuni. Considerăm comportarea fluidului ca un gaz ideal:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$C = \frac{n}{V} = \frac{p}{R \cdot T}$$

unde:

p = presiunea gazului

V = volumul gazului

R = constanta universală a gazelor

T = temperatura absolută

n = numărul de moli

Ecuațiile cinetice se pot scrie în forma:

$$v_a = k_a \cdot C_A \cdot C_S = k_a \cdot \frac{p_A}{R \cdot T} \cdot C_S = k_a^* \cdot p_A \cdot C_S$$

$$v_d = k_d \cdot C_{AS}$$

Considerăm următoarele notații:

v_a = viteza procesului de absorbție

v_d = viteza procesului de desorbție

k_a^* = constanta de viteză a procesului de absorbție

k_d = constanta de viteză a procesului de desorbție

C_A = concentrația în masa de reacție a reactantului A

p_A = presiunea parțială a reactantului A în amestecul de reacție gazos

S = locurile active de pe suprafața catalizatorului

C_S = concentrația locurilor active vacante (neocupate) de pe suprafața catalizatorului

C_{AS} = concentrația locurilor active de pe suprafața catalizatorului ocupate de reactantul A

C_T = concentrația totală a locurilor active (a centrilor activi) de pe suprafața catalizatorului

θ_A = gradul de acoperire a suprafeței active a catalizatorului

În condiții de echilibru, viteza procesului de absorbție este egală cu viteza procesului de desorbție:

$$v_a = v_d$$

$$C_T = C_S + C_{AS} \quad C_S = C_T - C_{AS}$$

$$k_a^* \cdot p_A \cdot C_S = k_d \cdot C_{AS}$$

$$k_a^* \cdot p_A \cdot [C_T - C_{AS}] = k_d \cdot C_{AS}$$

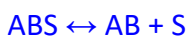
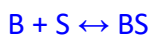
După rearanjarea termenilor se obține raportul dintre concentrația centrilor activi de pe suprafața catalizatorului ocupați cu reactantul A și concentrația centrilor activi liberi (neocupați). Acest raport reprezintă gradul de acoperire a suprafeței catalizatorului și reprezintă modelul matematic al izotermei lui Langmuir:

$$\theta_A = \frac{C_{AS}}{C_S} = \frac{k_a^* \cdot p_A}{k_d + k_a^* \cdot p_A} = \frac{\frac{k_a^*}{k_d} \cdot p_A}{1 + \frac{k_a^*}{k_d} \cdot p_A} = \frac{K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A}$$

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A}$$

7.3. Modelul cinetic Langmuir–Hinshelwood

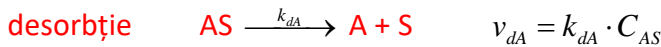
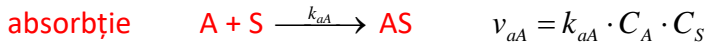
În cadrul acestui mecanism se consideră succesiunea unui număr de 4 echilibre care se decuplează în reacțiile componente elementare ireversibile:



Mecanismul cinetic Langmuir–Hinshelwood consideră faptul că pentru formarea produșilor de reacție este necesar să se realizeze absorbția inițială pe suprafața catalizatorului a ambilor reactanți A și B.

Realizăm decuplarea echilibrelor:

[1] absorbția reactantului A pe suprafața catalizatorului:



la echilibru $v_{aA} = v_{dA}$

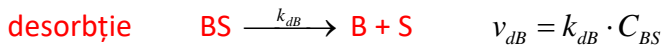
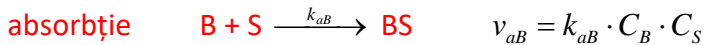
$$k_{aA} \cdot C_A \cdot C_S = k_{dA} \cdot C_{AS}$$

$$C_A \cdot C_S = \frac{k_{dA}}{k_{aA}} \cdot C_{AS} = \frac{1}{K_A} \cdot C_{AS}$$

$$C_A \cdot C_S = \frac{1}{K_A} \cdot C_{AS}$$

$$C_{AS} = K_A \cdot C_A \cdot C_S \quad [1]$$

[2] absorbția reactantului B pe suprafața catalizatorului:



la echilibru $v_{aB} = v_{dB}$

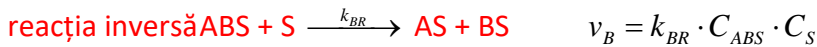
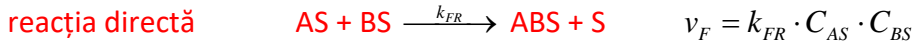
$$k_{aB} \cdot C_B \cdot C_S = k_{dB} \cdot C_{BS}$$

$$C_B \cdot C_S = \frac{k_{dB}}{k_{aB}} \cdot C_{BS} = \frac{1}{K_B} \cdot C_{BS}$$

$$C_B \cdot C_S = \frac{1}{K_B} \cdot C_{BS}$$

$$C_{BS} = K_B \cdot C_B \cdot C_S \quad [2]$$

[3] reacția chimică între reactanții absorbiți:



la echilibru $v_F = v_B$

$$k_{FR} \cdot C_{AS} \cdot C_{BS} = k_{BR} \cdot C_{ABS} \cdot C_S$$

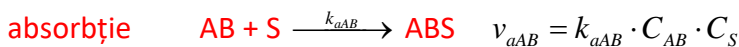
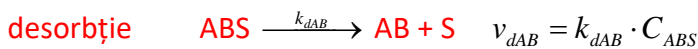
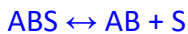
$$K_R = \frac{k_{FR}}{k_{BR}} = \frac{C_{ABS} \cdot C_S}{C_{AS} \cdot C_{BS}}$$

Până la atingerea echilibrului, viteza de reacție este dată de diferența dintre cele două viteze corespunzătoare reacției directe și reacției inverse:

$$v_R = v_F - v_B = k_{FR} \cdot C_{AS} \cdot C_{BS} - k_{BR} \cdot C_{ABS} \cdot C_S = k_{FR} \cdot \left[C_{AS} \cdot C_{BS} - \frac{k_{BR}}{k_{FR}} C_{ABS} \cdot C_S \right] = k_{FR} \cdot \left[C_{AS} \cdot C_{BS} - \frac{1}{K_R} C_{ABS} \cdot C_S \right]$$

$$v_R = k_{FR} \cdot \left[C_{AS} \cdot C_{BS} - \frac{1}{K_R} C_{ABS} \cdot C_S \right] \quad [3]$$

[4] desorbția produșilor de reacție de pe suprafața catalizatorului:



la echilibru $v_{dAB} = v_{aAB}$

$$k_{dAB} \cdot C_{ABS} = k_{aAB} \cdot C_{AB} \cdot C_S$$

$$C_{ABS} = \frac{k_{aAB}}{k_{dAB}} \cdot C_{AB} \cdot C_S = \frac{C_{AB} \cdot C_S}{K_D}$$

$$C_{ABS} = \frac{C_{AB} \cdot C_S}{K_D} \quad [4]$$

Considerăm ecuația de bilanț a concentrațiilor speciilor chimice pe suprafața activă a catalizatorului:

$$C_T = C_S + C_{AS} + C_{BS} + C_{ABS} \quad [5]$$

Înlocuim în relația [5] pe C_{AS} , C_{BS} și pe C_{ABS} (conform relațiilor [1], [2] și [4]) și obținem:

$$C_T = C_S + C_{AS} + C_{BS} + C_{ABS} = C_S + K_A \cdot C_A \cdot C_S + K_B \cdot C_B \cdot C_S + \frac{C_{AB} \cdot C_S}{K_D}$$

$$C_T = C_S \cdot \left[1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B + \frac{C_{AB}}{K_D} \right]$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B + \frac{C_{AB}}{K_D}} \quad [6]$$

În ecuația de viteză [3] înlocuim pe C_{AS} , C_{BS} , C_{ABS} și C_S (conform relațiilor [1], [2], [4] și [6]) și obținem:

$$v_R = k_{FR} \cdot \left[C_{AS} \cdot C_{BS} - \frac{1}{K_R} C_{ABS} \cdot C_S \right]$$

$$v_R = k_{FR} \cdot \left[K_A \cdot C_A \cdot C_S \cdot K_B \cdot C_B \cdot C_S - \frac{1}{K_R} \cdot \frac{C_{AB} \cdot C_S}{K_D} \cdot C_S \right]$$

$$v_R = k_{FR} \cdot C_S^2 \cdot \left[K_A \cdot C_A \cdot K_B \cdot C_B - \frac{1}{K_R} \cdot \frac{C_{AB}}{K_D} \right] = k_{FR} \cdot C_S^2 \cdot \left[K_A \cdot K_B \cdot C_A \cdot C_B - \frac{C_{AB}}{K_R \cdot K_D} \right]$$

$$v_R = \frac{k_{FR} \cdot \left[K_A \cdot K_B \cdot C_A \cdot C_B - \frac{C_{AB}}{K_R \cdot K_D} \right] \cdot C_T^2}{\left[1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B + \frac{C_{AB}}{K_D} \right]^2}$$

Considerăm constantele proceselor de absorbție a reactanților:

$$K_A = \frac{C_{AS}}{C_A \cdot C_S} \quad K_B = \frac{C_{BS}}{C_B \cdot C_S}$$

Constanta procesului de reacție chimică la suprafața catalizatorului este:

$$K_R = \frac{C_{ABS} \cdot C_S}{C_{AS} \cdot C_{BS}}$$

Considerăm constanta procesului de desorbție a produsului de reacție:

$$K_D = \frac{C_{AB} \cdot C_S}{C_{ABS}}$$

Constanta globală a reacției chimice se obține prin înmulțirea constantelor etapelor mecanismului de reacție:

$$K_A \cdot K_B \cdot K_R \cdot K_D = \frac{C_{AS}}{C_A \cdot C_S} \cdot \frac{C_{BS}}{C_B \cdot C_S} \cdot \frac{C_{ABS} \cdot C_S}{C_{AS} \cdot C_{BS}} \cdot \frac{C_{AB} \cdot C_S}{C_{ABS}} = \frac{C_{AB}}{C_A \cdot C_B} = K$$

$A + B \leftrightarrow AB$

$$K = \frac{C_{AB}}{C_A \cdot C_B} = K_A \cdot K_B \cdot K_R \cdot K_D \quad [7]$$

Viteza globală a reacției chimice bimoleculare catalizata heterogen poate fi scrisă în forma:

$$v_R = \frac{k_{FR} \cdot [K_A \cdot K_B \cdot C_A \cdot C_B - \frac{C_{AB}}{K_R \cdot K_D}] \cdot C_T^2}{[1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B + \frac{C_{AB}}{K_D}]^2} = \frac{k_{FR} \cdot K_A \cdot K_B \cdot C_T^2 \cdot [C_A \cdot C_B - \frac{C_{AB}}{K}]}{[1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B + \frac{C_{AB}}{K_D}]^2}$$

$$v_R = \frac{k_{FR} \cdot K_A \cdot K_B \cdot C_T^2 \cdot [C_A \cdot C_B - \frac{C_{AB}}{K}]}{[1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B + \frac{C_{AB}}{K_D}]^2}$$

Se observă faptul că această expresie a vitezei globale conține un număr de trei termeni cu semnificație diferită:

i) termenul $k_{FR} \cdot K_A \cdot K_B \cdot C_T^2$ reprezintă factorul cinetic al reacției chimice

ii) termenul $[C_A \cdot C_B - \frac{C_{AB}}{K}]$ reprezintă un factor care descrie evoluția sistemului spre starea de echilibru

iii) termenul $[1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B + \frac{C_{AB}}{K_D}]^2$ reprezintă un factor care descrie procesele de absorbție și desorbție ale reactanților și produșilor de reacție pe suprafața activă a catalizatorului

Dintre procesele care urmează modelul cinetic Langmuir-Hinshelwood se pot menționa:

- oxidarea monoxidului de carbon pe catalizator de platină
- obținerea metanolului din monoxid de carbon și hidrogen pe catalizator de oxid de zinc
- hidrogenarea etenei pe catalizator de cupru
- reducerea N_2O la N_2 cu hidrogen pe catalizator de platină
- oxidarea etenei la CH_3CHO pe catalizator de paladiu

Modelarea matematică a reacțiilor catalitice heterogene: mecanismul Langmuir–Hinshelwood

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “7 Reații cataliză heterogenă” în worksheetul “1 Langmuir-Hinshelwood”.

În figura 7.3.1. se prezintă variațiile concentrațiilor reactanților și produșilor de reacție în cazul cineticii reacțiilor catalitice heterogene desfășurate prin mecanismul Langmuir–Hinshelwood pentru următorii parametri de modelare: $C_{A0}=2$ mol/L; $C_{B0}=2.5$ mol/L; $C_T=0.9$ mol/L; $k_{aA}=9$ L·mol⁻¹·min⁻¹; $k_{dA}=1$ min⁻¹; $k_{aB}=8$ L·mol⁻¹·min⁻¹; $k_{dB}=2$ min⁻¹; $k_{FR}=2$ L·mol⁻¹·min⁻¹; $k_{BR}=1$ L·mol⁻¹·min⁻¹; $k_{dAB}=7$ min⁻¹ și $k_{aAB}=3$ L·mol⁻¹·min⁻¹.

Am considerat variația concentrației centrilor activi de pe suprafața catalizatorului pe domeniul $C_T \in [0.0-1.0$ mol/L] (figura 7.3.2.). În figurile 7.3.3. – 7.3.5. se prezintă variațiile corespunzătoare ale reactanților A și B și a produsului de reacție AB.

Figura nr. 7.3.1. Cinetica reacțiilor catalitice heterogene: mecanismul Langmuir–Hinshelwood ($C_{A0}=2 \text{ mol/L}$; $C_{B0}=2.5 \text{ mol/L}$; $C_T=0.9 \text{ mol/L}$; $k_{aA}=9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dA}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{aB}=8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dB}=2 \text{ min}^{-1}$; $k_{FR}=2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{BR}=1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dAB}=7 \text{ min}^{-1}$ și $k_{aAB}=3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, C_{B0}, C_T, k_{aA}, k_{dA}, k_{aB}, k_{dB}, k_{FR}, k_{BR}, k_{dAB}, k_{aAB}, t)$.

Scăderea concentrației reactanților A și B și creșterea concentrației produsului de reacție AB.

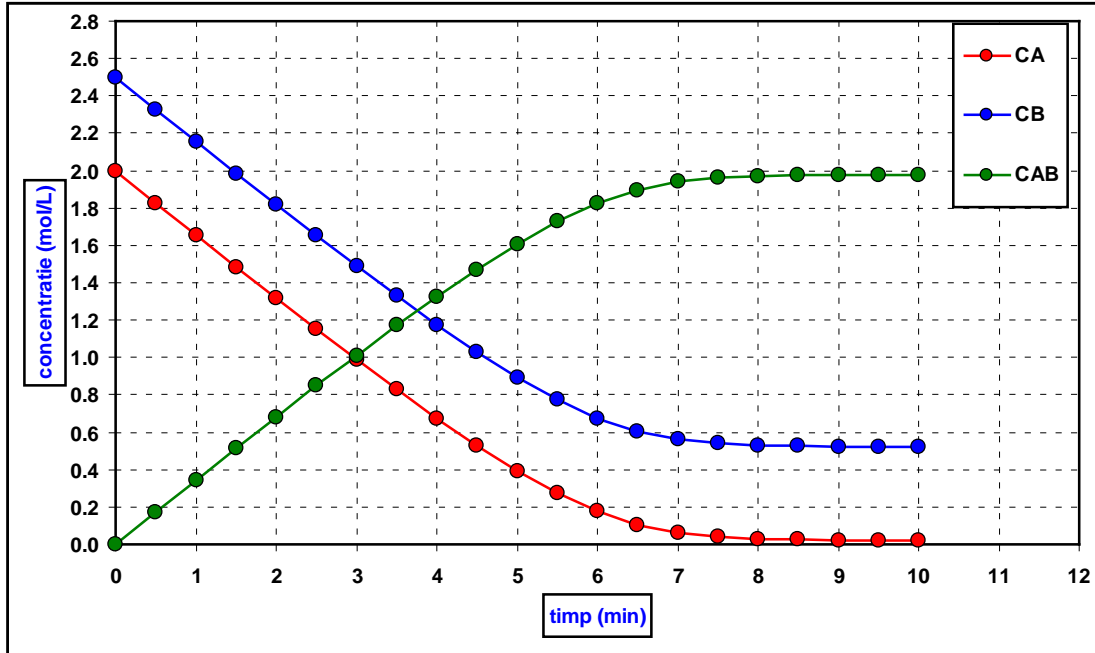


Figura nr. 7.3.2. Cinetica reacțiilor catalitice heterogene: mecanismul Langmuir–Hinshelwood ($C_{A0}=2 \text{ mol/L}$; $C_{B0}=2.5 \text{ mol/L}$; $k_{aA}=9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dA}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{aB}=8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dB}=2 \text{ min}^{-1}$; $k_{FR}=2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{BR}=1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dAB}=7 \text{ min}^{-1}$ și $k_{aAB}=3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, C_{B0}, C_T, k_{aA}, k_{dA}, k_{aB}, k_{dB}, k_{FR}, k_{BR}, k_{dAB}, k_{aAB}, t)$.

Variația concentrației centrilor activi ai catalizatorului pe domeniul $C_T \in [0.0-1.0 \text{ mol/L}]$.

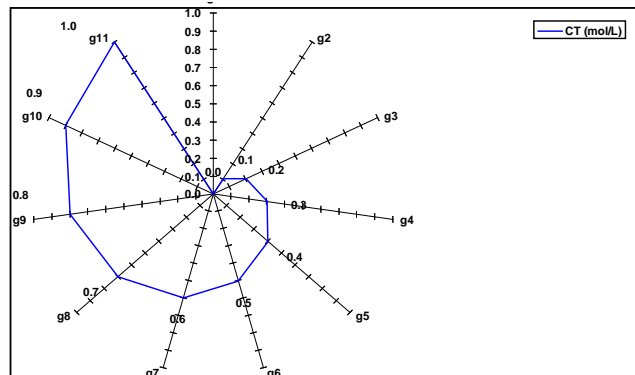
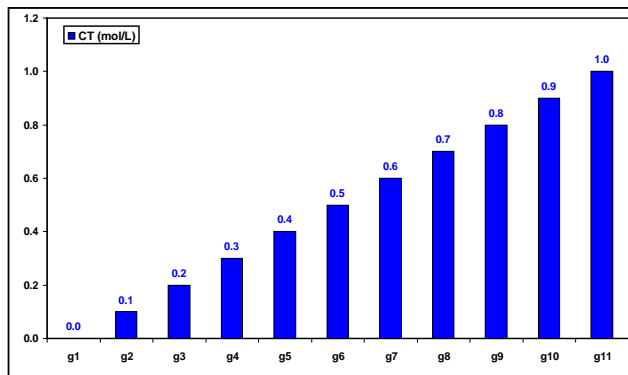


Figura nr. 7.3.3. Cinetica reacțiilor catalitice heterogene: mecanismul Langmuir–Hinshelwood ($C_{A0}=2 \text{ mol/L}$; $C_{B0}=2.5 \text{ mol/L}$; $k_{aA}=9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dA}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{aB}=8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dB}=2 \text{ min}^{-1}$; $k_{FR}=2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{BR}=1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dAB}=7 \text{ min}^{-1}$ și $k_{aAB}=3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Variațiile concentrației reactantului A în timp,
în condițiile prezentate în figura 7.3.2.

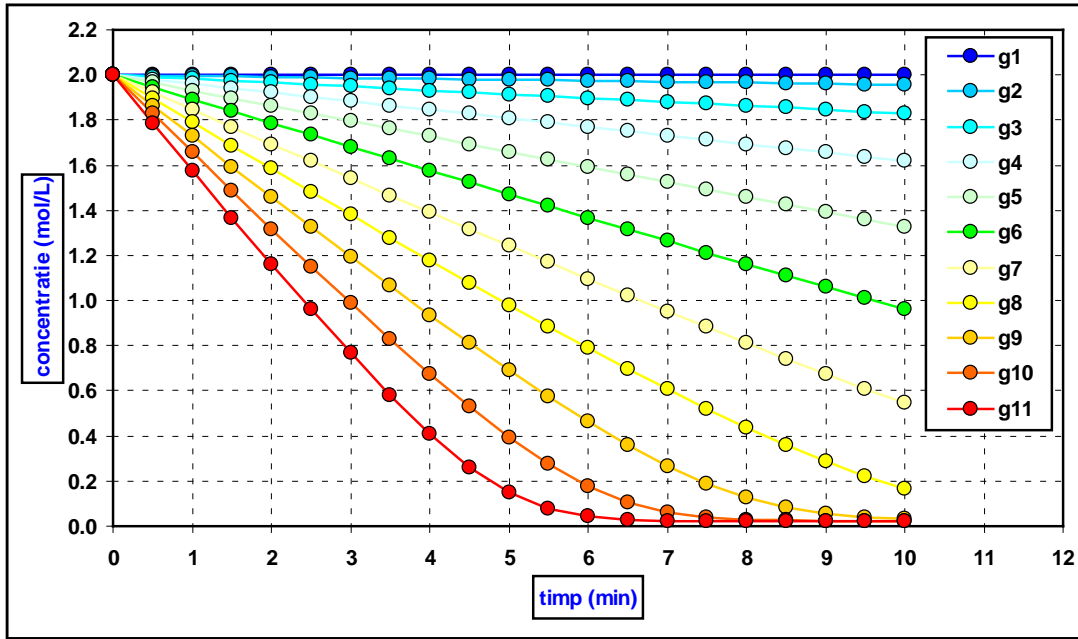


Figura nr. 7.3.4. Cinetica reacțiilor catalitice heterogene: mecanismul Langmuir–Hinshelwood ($C_{A0}=2 \text{ mol/L}$; $C_{B0}=2.5 \text{ mol/L}$; $k_{aA}=9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dA}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{aB}=8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dB}=2 \text{ min}^{-1}$; $k_{FR}=2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{BR}=1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dAB}=7 \text{ min}^{-1}$ și $k_{aAB}=3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Variațiile concentrației reactantului B în timp,
în condițiile prezentate în figura 7.3.2.

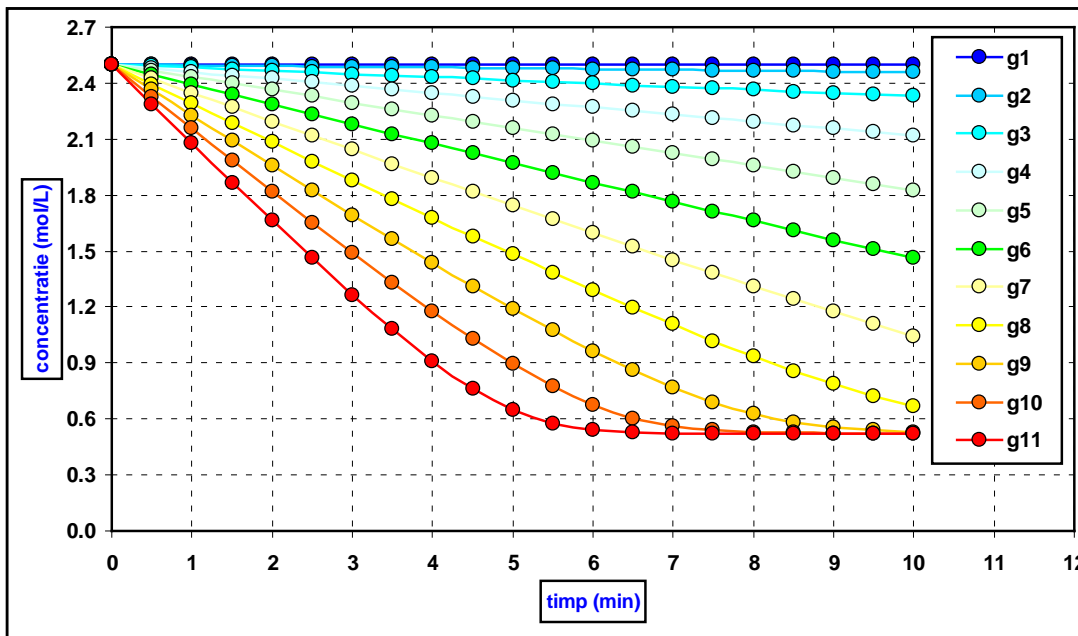
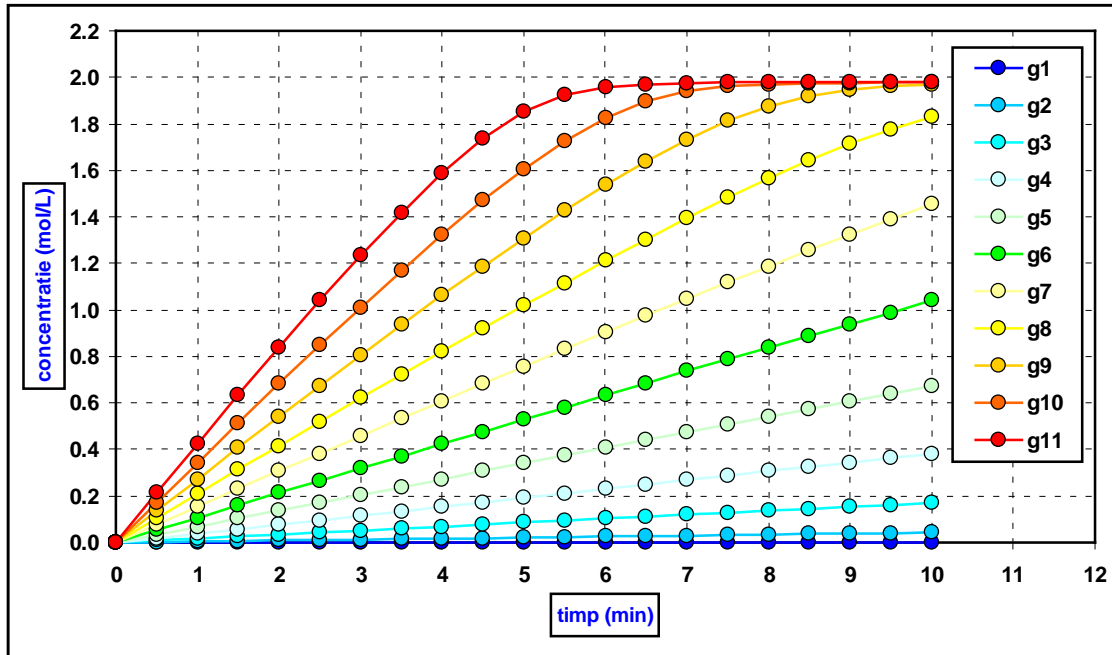


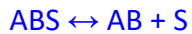
Figura nr. 7.3.5. Cinetica reacțiilor catalitice heterogene: mecanismul Langmuir–Hinshelwood ($C_{A0}=2 \text{ mol/L}$; $C_{B0}=2.5 \text{ mol/L}$; $k_{aA}=9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dA}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{aB}=8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dB}=2 \text{ min}^{-1}$; $k_{FR}=2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{BR}=1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dAB}=7 \text{ min}^{-1}$ și $k_{aAB}=3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).
 Variațiile concentrației produsului de reacție AB în timp,
 în condițiile prezentate în figura 7.3.2.



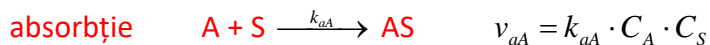
7.4. Modelul cinetic Eley–Rideal

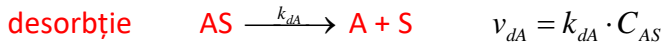
Modelul cinetic Eley–Rideal nu consideră necesar absorbția ambilor reactanți pe suprafața catalizatorului. După absorbția unui reactant, acesta va putea reacționa cu celalalt reactant (aflat în stare neabsorbită, în faza gazoasă) cu formarea produșilor de reacție.

În cadrul acestui mecanism se consideră succesiunea unui număr de 3 echilibre care se decuplează în reacțiile componente ireversibile:



[1] absorbția reactantului A pe suprafața catalizatorului:





la echilibru $v_{aA} = v_{dA}$

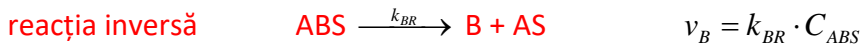
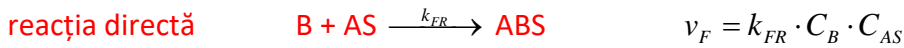
$$k_{aA} \cdot C_A \cdot C_S = k_{dA} \cdot C_{AS}$$

$$C_A \cdot C_S = \frac{k_{dA}}{k_{aA}} \cdot C_{AS} = \frac{1}{K_A} \cdot C_{AS}$$

$$C_A \cdot C_S = \frac{1}{K_A} \cdot C_{AS}$$

$$C_{AS} = K_A \cdot C_A \cdot C_S \quad [1]$$

[2] reacția chimică dintre reactantul B din faza gazoasă și reactantul A care este absorbit pe suprafața catalizatorului:



la echilibru $v_F = v_B$

$$k_{FR} \cdot C_B \cdot C_{AS} = k_{BR} \cdot C_{ABS}$$

$$K_R = \frac{k_{FR}}{k_{BR}} = \frac{C_{ABS}}{C_B \cdot C_{AS}}$$

$$C_{ABS} = K_R \cdot C_B \cdot C_{AS} = \frac{k_{FR}}{k_{BR}} \cdot C_B \cdot C_{AS}$$

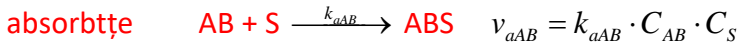
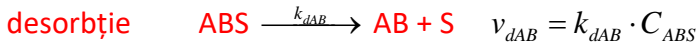
Până la atingerea echilibrului, viteza de reacție este dată de diferența dintre cele două viteze corespunzătoare reacției directe și reacției inverse:

$$v_R = v_F - v_B = k_{FR} \cdot C_B \cdot C_{AS} - k_{BR} \cdot C_{ABS} = k_{FR} \cdot C_B \cdot K_A \cdot C_A \cdot C_S - k_{BR} \cdot C_{ABS}$$

$$v_R = k_{FR} \cdot \left[K_A \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_S - \frac{1}{K_R} \cdot C_{ABS} \right] \quad [2]$$

[3] desorbția produșilor de reacție de pe suprafața catalizatorului:

ABS ↔ AB + S



la echilibru $v_{dAB} = v_{aAB}$

$$k_{dAB} \cdot C_{ABS} = k_{aAB} \cdot C_{AB} \cdot C_S$$

$$C_{ABS} = \frac{k_{aAB}}{k_{dAB}} \cdot C_{AB} \cdot C_S = \frac{C_{AB} \cdot C_S}{K_D}$$

$$\boxed{C_{ABS} = \frac{C_{AB} \cdot C_S}{K_D}} \quad [3]$$

Considerăm ecuația de bilanț a concentrațiilor speciilor chimice pe suprafața activă a catalizatorului:

$$\boxed{C_T = C_S + C_{AS} + C_{ABS}} \quad [4]$$

Înlocuim în relația [4] pe C_{AS} și C_{ABS} conform relațiilor [1] și [3] și obținem:

$$C_T = C_S + C_{AS} + C_{ABS} = C_S + K_A \cdot C_A \cdot C_S + \frac{C_{AB} \cdot C_S}{K_D}$$

$$C_T = C_S \cdot \left[1 + K_A \cdot C_A + \frac{C_{AB}}{K_D} \right]$$

$$\boxed{C_S = \frac{C_T}{1 + K_A \cdot C_A + \frac{C_{AB}}{K_D}}} \quad [5]$$

În ecuația de viteză [2] înlocuim pe C_{ABS} și C_S (conform relațiilor [3] și [5]) și obținem:

$$\begin{aligned} v_R &= k_{FR} \cdot [K_A \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_S - \frac{1}{K_R} \cdot C_{ABS}] = k_{FR} \cdot [K_A \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_S - \frac{1}{K_R} \cdot \frac{C_{AB} \cdot C_S}{K_D}] = \\ &= k_{FR} \cdot C_S \cdot [K_A \cdot C_A \cdot C_B - \frac{1}{K_R} \cdot \frac{C_{AB}}{K_D}] = \frac{k_{FR} \cdot C_T \cdot [K_A \cdot C_A \cdot C_B - \frac{1}{K_R} \cdot \frac{C_{AB}}{K_D}]}{1 + K_A \cdot C_A + \frac{C_{AB}}{K_D}} \end{aligned}$$

$$v_R = \frac{k_{FR} \cdot K_A \cdot C_T \cdot [C_A \cdot C_B - \frac{1}{K_R \cdot K_A \cdot K_D} \cdot C_{AB}]}{1 + K_A \cdot C_A + \frac{C_{AB}}{K_D}} \quad [6]$$

Considerăm constanta procesului de absorbție a reactantului A:

$$K_A = \frac{C_{AS}}{C_A \cdot C_S}$$

Constanta procesului de reacție chimică la suprafața catalizatorului:

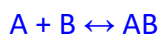
$$K_R = \frac{C_{ABS}}{C_B \cdot C_{AS}}$$

Considerăm constanta procesului de desorbție a produsului de reacție:

$$K_D = \frac{C_{AB} \cdot C_S}{C_{ABS}}$$

Constanta globală a reacției chimice se obține prin înmulțirea constantelor etapelor mecanismului de reacție:

$$K_A \cdot K_R \cdot K_D = \frac{C_{AS}}{C_A \cdot C_S} \cdot \frac{C_{ABS}}{C_B \cdot C_{AS}} \cdot \frac{C_{AB} \cdot C_S}{C_{ABS}} = \frac{C_{AB}}{C_A \cdot C_B} = K$$



$$K = \frac{C_{AB}}{C_A \cdot C_B} = K_A \cdot K_R \cdot K_D \quad [7]$$

Viteza globală a reacției chimice bimoleculare catalizată heterogen poate fi scrisă în forma:

$$v_R = \frac{k_{FR} \cdot K_A \cdot C_T \cdot [C_A \cdot C_B - \frac{1}{K_R \cdot K_A \cdot K_D} \cdot C_{AB}]}{1 + K_A \cdot C_A + \frac{C_{AB}}{K_D}} = \frac{k_{FR} \cdot K_A \cdot C_T \cdot [C_A \cdot C_B - \frac{1}{K} \cdot C_{AB}]}{1 + K_A \cdot C_A + \frac{C_{AB}}{K_D}}$$

Se observă faptul că această expresie a vitezei globale conține un număr de trei termeni cu semnificație diferită:

i) termenul $k_{FR} \cdot K_A \cdot C_T$ reprezintă factorul cinetic al reacției chimice

ii) termenul $[C_A \cdot C_B - \frac{C_{AB}}{K}]$ reprezintă un factor care descrie evoluția sistemului spre starea de echilibru

iii) termenul $[1 + K_A \cdot C_A + \frac{C_{AB}}{K_D}]$ reprezintă un factor care descrie procesele de absorbție și desorbție a reactantului A și a produsului de reacție AB pe suprafața activă a catalizatorului

Dintre procesele care urmează modelul cinetic Eley-Rideal se pot menționa:

- descompunerea amoniacului cu oxigen la N_2 și apă pe catalizator de platină
- hidrogenarea acetilenei la etenă pe catalizator de nichel

Modelarea matematică a reacțiilor catalitice heterogene: mecanismul Eley–Rideal

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “7 Reacții cataliză heterogenă” în worksheetul “2 Eley-Rideal”.

În figura 7.4.1. se prezintă variațiile concentrațiilor reactanților și produșilor de reacție în cazul cineticii reacțiilor catalitice heterogene desfășurate prin mecanismul Eley–Rideal pentru următorii parametri de modelare: $C_{A0}=2$ mol/L; $C_{B0}=2.5$ mol/L; $C_T=0.5$ mol/L; $k_{aA}=9$ L·mol⁻¹·min⁻¹; $k_{dA}=1$ min⁻¹; $k_{FR}=2$ L·mol⁻¹·min⁻¹; $k_{BR}=1$ min⁻¹; $k_{dAB}=7$ min⁻¹ și $k_{aAB}=3$ L·mol⁻¹·min⁻¹.

Am considerat variația concentrației centrilor activi de pe suprafața catalizatorului pe domeniul $C_T \in [0.0-0.5$ mol/L] (figura 7.4.2.). În figurile 7.4.3. – 7.4.5. se prezintă variațiile corespunzătoare ale reactanților A și B și a produsului de reacție AB.

Figura nr. 7.4.1. Cinetica reacțiilor catalitice heterogene: mecanismul Eley–Rideal
 ($C_{A0}=2 \text{ mol/L}$; $C_{B0}=2.5 \text{ mol/L}$; $C_T=0.5 \text{ mol/L}$; $k_{aA}=9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dA}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{FR}=2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{BR}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{dAB}=7 \text{ min}^{-1}$ și $k_{aAB}=3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, C_{B0}, C_T, k_{aA}, k_{dA}, k_{FR}, k_{BR}, k_{dAB}, k_{aAB}, t)$.

Scăderea concentrației reactanților A și B și creșterea concentrației produsului de reacție AB.

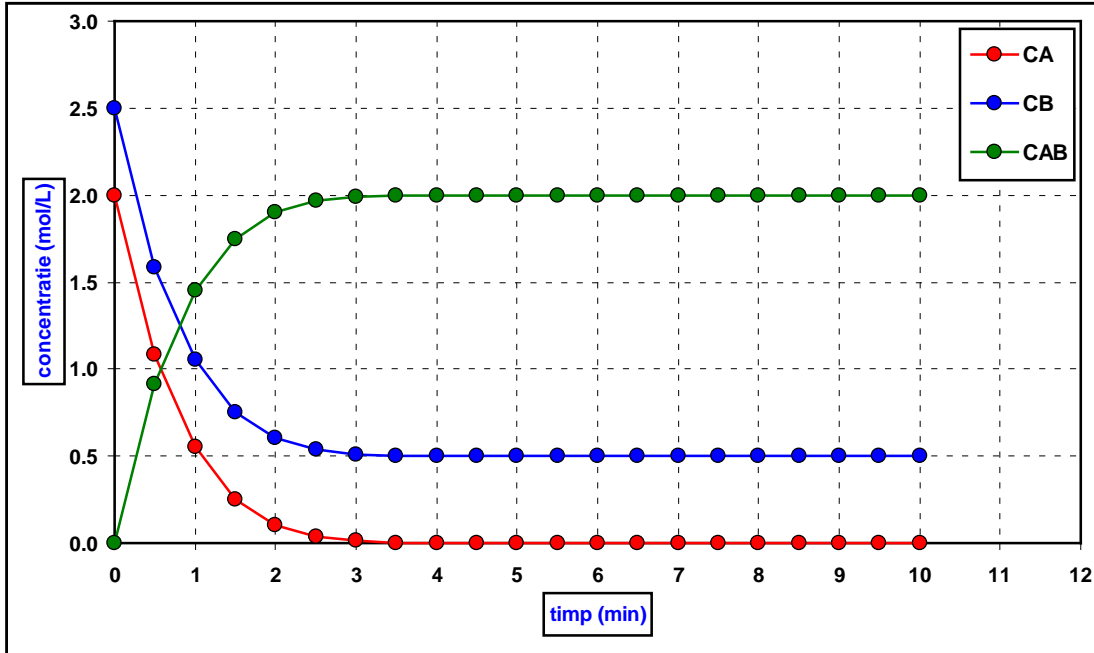


Figura nr. 7.4.2. Cinetica reacțiilor catalitice heterogene: mecanismul Eley–Rideal
 ($C_{A0}=2 \text{ mol/L}$; $C_{B0}=2.5 \text{ mol/L}$; $k_{aA}=9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dA}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{FR}=2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{BR}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{dAB}=7 \text{ min}^{-1}$ și $k_{aAB}=3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Modelare matematică $C_A=f(C_{A0}, C_{B0}, C_T, k_{aA}, k_{dA}, k_{FR}, k_{BR}, k_{dAB}, k_{aAB}, t)$.

Variația concentrației centrilor activi ai catalizatorului pe domeniul $C_T \in [0.0-0.5 \text{ mol/L}]$.

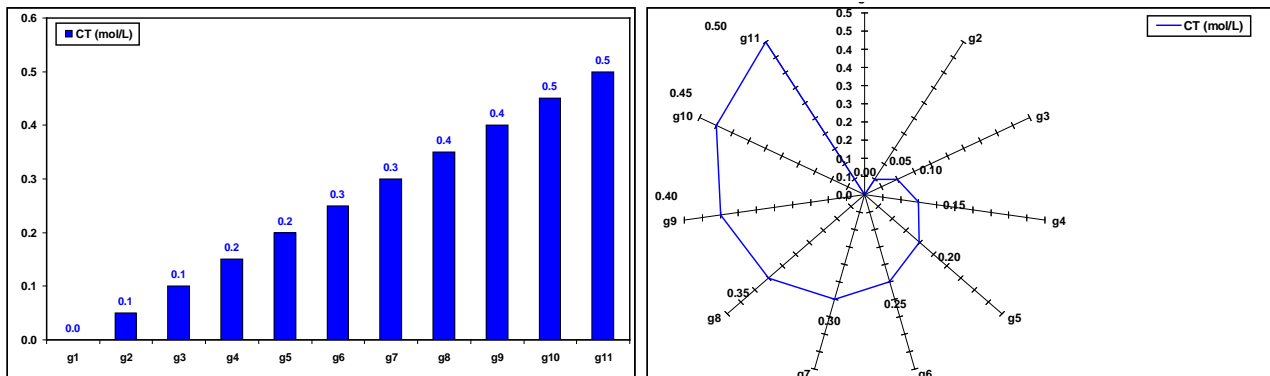


Figura nr. 7.4.3. Cinetica reacțiilor catalitice heterogene: mecanismul Eley–Rideal
 ($C_{A0}=2 \text{ mol/L}$; $C_{B0}=2.5 \text{ mol/L}$; $k_{aA}=9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dA}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{FR}=2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{BR}=1 \text{ min}^{-1}$;
 $k_{dAB}=7 \text{ min}^{-1}$ și $k_{aAB}=3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).
 Variațiile concentrației reactantului A în timp,
 în condițiile prezentate în figura 7.4.2.

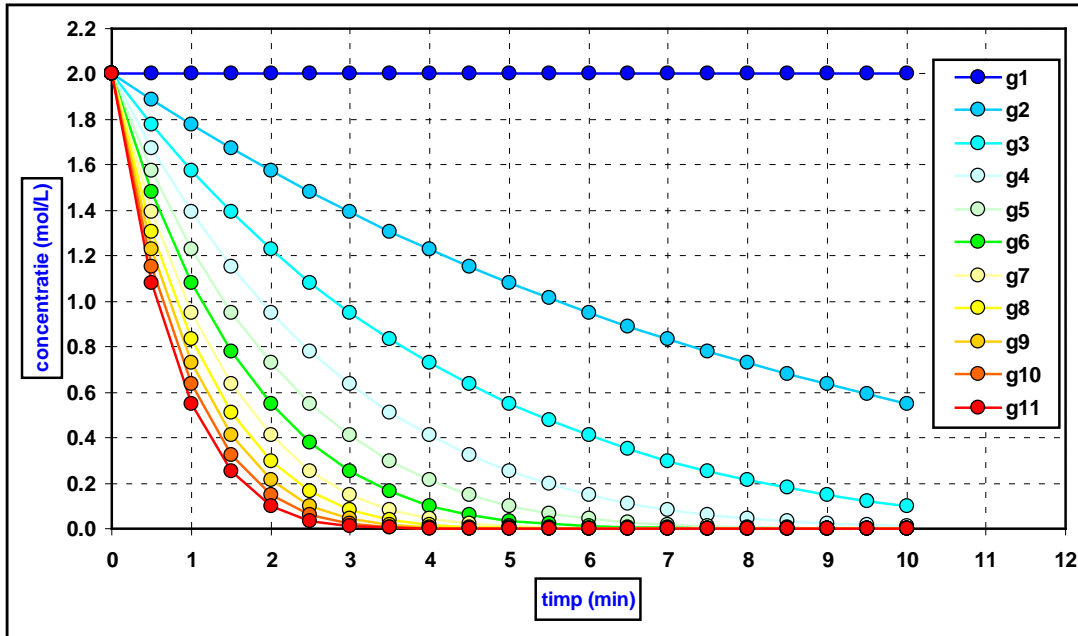


Figura nr. 7.4.4. Cinetica reacțiilor catalitice heterogene: mecanismul Eley–Rideal
 ($C_{A0}=2 \text{ mol/L}$; $C_{B0}=2.5 \text{ mol/L}$; $k_{aA}=9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dA}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{FR}=2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{BR}=1 \text{ min}^{-1}$;
 $k_{dAB}=7 \text{ min}^{-1}$ și $k_{aAB}=3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).
 Variațiile concentrației reactantului B în timp,
 în condițiile prezentate în figura 7.4.2.

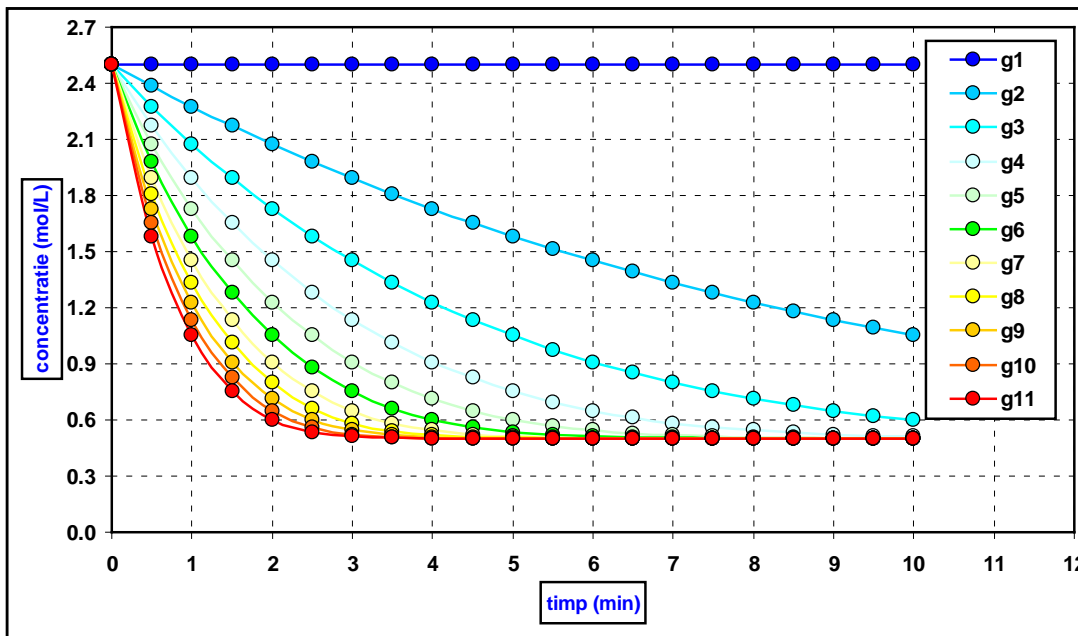
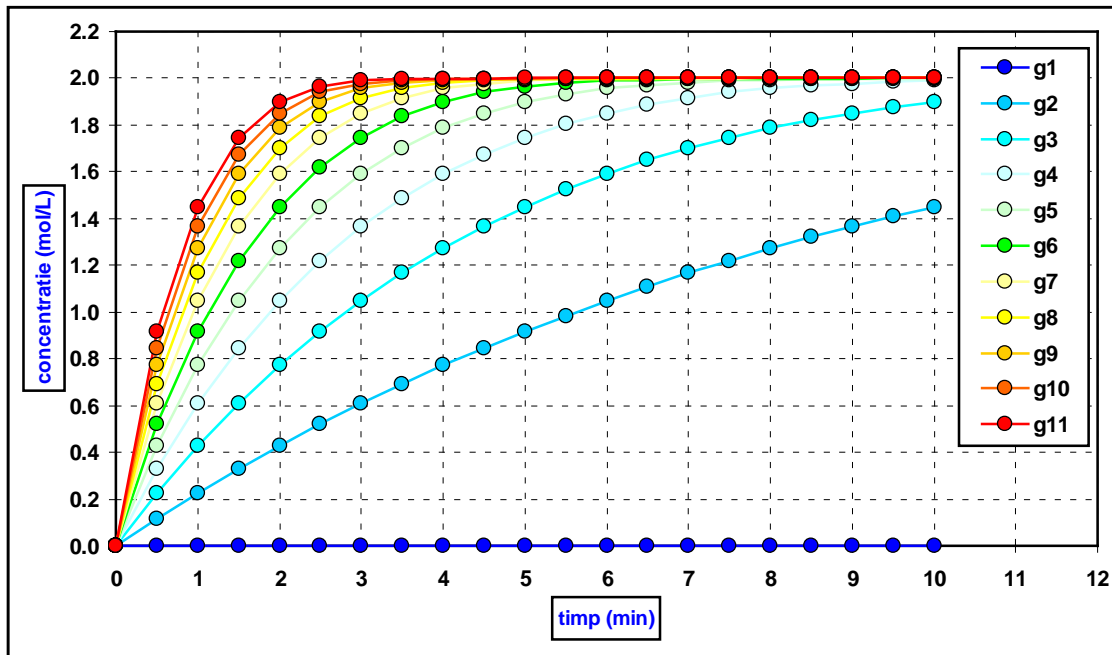


Figura nr. 7.4.5. Cinetica reacțiilor catalitice heterogene: mecanismul Eley–Rideal
 ($C_{A0}=2 \text{ mol/L}$; $C_{B0}=2.5 \text{ mol/L}$; $k_{aA}=9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{dA}=1 \text{ min}^{-1}$; $k_{FR}=2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{BR}=1 \text{ min}^{-1}$;
 $k_{dAB}=7 \text{ min}^{-1}$ și $k_{aAB}=3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Variațiile concentrației produsului de reacție AB în timp,
 în condițiile prezentate în figura 7.4.2.



8. CINETICA REACȚIILOR FOTOCHIMICE

8.1. Energia radiațiilor electromagnetice

Mecanica cuantică consideră **dualismul corpuscul – undă** a materiei. Potrivit acestui dualism materia prezintă simultan atât caracteristici de undă (difracție, interferență, polarizare) cât și caracteristici de corpuscul (masă, viteză, impuls). Principiul incertitudinii al lui **Werner Heisenberg** arată faptul că în experimentele în care materia își manifestă caracteristicile de corpuscul nu putem determina caracteristicile de undă și invers în experimentele în care materia își manifestă caracteristicile de undă nu se pot determina caracteristicile de corpuscul. Cu alte cuvinte nu se pot determina **simultan** caracteristicile dualismului corpuscul – undă.

Radiația electromagnetică (considerăm cazul particular al luminii în domeniul vizibil) poate fi considerată că este alcătuită din particule discrete denumite fotoni. **Energia** unui foton depinde de **frecvența** sau de **lungimea de undă** conform relației:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

unde:

E = energia fotonului (J)

h = constanta lui Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s)

c = viteza luminii în vid ($3 \cdot 10^8$ m/s)

ν = frecvența radiației electromagnetice (1/s)

λ = lungimea de undă a radiației electromagnetice (m)

Domeniul vizibil cuprinde radiațiile electromagnetice cu lungimi de undă cuprinse în domeniul [400 nm – 700 nm].

Energia unui foton cu lungimea de undă de 400 nm este:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} (J \cdot s) \cdot 3 \cdot 10^8 (m/s)}{400 \cdot 10^{-9} (m)} = 4.97 \cdot 10^{-19} (J)$$

Similar, energia unui foton cu lungimea de undă de 700 nm este $2.84 \cdot 10^{-19}$ (J).

Electronvoltul (simbolizat eV) este o unitatea de măsură pentru energie. În fizică, 1 eV reprezintă energia cinetică câștigată de un electron la accelerarea în vid între două puncte între care există o diferență de potențial de 1 volt (V).

Coulombul (C) reprezintă sarcina electrică transportată de un curent de 1A (amper) în timp de o secundă (s). Coulombul reprezintă sarcina electrică conținută de $6.241506 \cdot 10^{18}$ electroni.

Considerăm următoarele relații între unități de măsură:

$$1J = 1V \cdot 1A \cdot 1s$$

$$1C = 1A \cdot 1s = 6.241506 \cdot 10^{18} (\text{electroni})$$

$$1J = 1V \cdot 1A \cdot 1s = 1V \cdot 1C = 1V \cdot 6.241506 \cdot 10^{18} (\text{electroni}) = 6.241506 \cdot 10^{18} (eV)$$

$$1J = 6.241506 \cdot 10^{18} (eV)$$

$$1eV = 1.602177 \cdot 10^{-19} (J)$$

În aceste condiții se poate calcula energia fotonului în eV. Energia unui foton cu lungimea de undă de 400 nm este:

$$E = 4.97 \cdot 10^{-19} (J) \cdot 6.241506 \cdot 10^{18} (eV / J) = 3.10 eV$$

Similar, energia unui foton cu lungimea de undă de 700 nm este 1.77eV.

Se poate determina lungimea de undă a fotonului corespunzătoare unei energii de 1eV:

$$E(eV) = \frac{h(J \cdot s) \cdot c(m/s)}{\lambda(m)} \cdot 6.241506 \cdot 10^{18}$$

$$\lambda(m) = \frac{h(J \cdot s) \cdot c(m/s)}{E(eV)} \cdot 6.241506 \cdot 10^{18} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} (J \cdot s) \cdot 3 \cdot 10^8 (m/s)}{1eV} \cdot 6.241506 \cdot 10^{18}$$

$$\lambda(m) = 1.24 \cdot 10^{-6} m = 1240 nm$$

Se observă faptul că energia de 1 eV corespunde fotonului cu lungimea de undă de 1240 nm care corespunde domeniului de radiații electromagnetice în infrarosu IR apropiat. Domeniul vizibil 400 – 700 nm corespunde unui domeniu al energiilor fotonului cuprinse între 3.10 – 1.77 eV. Domeniul ultraviolet al radiațiilor electromagnetice cuprinde domeniului 200 – 400 nm corespunzător domeniului de energii de 6.20 – 3.10 eV.

Un mol de substanță conține $6.022 \cdot 10^{23}$ molecule. În cazul absorbției radiației electromagnetice putem considera faptul că fiecare moleculă va absorbi un foton. Dacă iradierea se face cu o radiație de 400 nm, energia absorbită de un mol de substanță este:

$$N_A E = 6.022 \cdot 10^{23} \cdot 3.10 eV \cdot 1.602177 \cdot 10^{-19} (J) = 2.992633 \cdot 10^5 (J / mol) = 299.26 KJ / mol$$

Dacă iradierea se face cu o radiație de 700 nm, energia absorbită de un mol de substanță este de 171.01 KJ/mol.

Se evidențiază faptul că domeniul energiilor de 299.26 – 171.01 KJ/mol (corespunzător domeniului de lungimi de undă în vizibil 400 – 700 nm) se suprapune cu domeniul energiilor de rupere a legăturilor chimice (tabelul 8.1.1.). Pentru ca o reacție chimică să se realizeze este necesar ruperea legăturilor din moleculele de reactanți și formarea legăturilor în produșii de reacție. Datorită faptului că radiația electromagnetică din domeniul vizibil are valori ale energiilor comparabile cu energiile necesare ruperii legăturilor din moleculele de reactant înseamnă că reacțiile chimice pot fi provocate fotochimic.

Tabelul nr. 8.1.1. Caracterizarea energiilor radiațiilor electromagnetice pe domeniul 200 -800 nm

lungime de undă (nm)	E foton (J)	E foton (eV)	E (KJ/mol)	E (Kcal/mol)
200	$9.94 \cdot 10^{-19}$	6.20	598.53	143.05
250	$7.95 \cdot 10^{-19}$	4.96	478.82	114.44
300	$6.63 \cdot 10^{-19}$	4.14	399.02	95.37
350	$5.68 \cdot 10^{-19}$	3.54	342.02	81.74
400	$4.97 \cdot 10^{-19}$	3.10	299.26	71.53
450	$4.42 \cdot 10^{-19}$	2.76	266.01	63.58
500	$3.98 \cdot 10^{-19}$	2.48	239.41	57.22
550	$6.61 \cdot 10^{-19}$	2.26	217.65	52.02
600	$3.31 \cdot 10^{-19}$	2.07	199.51	47.68
650	$3.06 \cdot 10^{-19}$	1.91	184.16	44.02
700	$2.84 \cdot 10^{-19}$	1.77	171.01	40.87
750	$2.65 \cdot 10^{-19}$	1.65	159.61	38.15
800	$2.48 \cdot 10^{-19}$	1.55	149.63	35.76

8.2. Legile reacțiilor fotochimice

Pentru ca o reacție chimică să poată avea loc este necesar atingerea nivelului energetic corespunzător activării (energia necesară ruperii legăturilor dintre reactanți). Furnizarea acestei energii se poate realiza prin mai multe posibilități: i) prin ciocniri între molecule care au energii cinetice mari; ii) prin forțarea electrochimică a transferului de sarcină electrică (reacții electrochimice) sau iii) prin absorbție de lumină (radiație electromagnetică). Acest ultim caz corespunde **reacțiilor fotochimice**. Cum lumina este considerată o dualitate corpuscul-undă, reacțiile fotochimice pot fi considerate reacții chimice care au loc prin ciocnirea fotonilor cu moleculele de reactant. Exista și reacții chimice în care interacțiunea dintre reactanți generează formarea produșilor de reacție și eliberează o anumită cantitate de lumină (radiație electromagnetică în domeniul vizibil). Acest caz corespunde reacțiilor chemiluminiscente (Bednar și Bednar, 1978).

Lumina este absorbită în cuante de energie (fotoni) generând o modificare a energiilor de rotație și de vibrație a legăturilor, modificând astfel energiile electronice ale moleculelor care sunt aduse în stare excitată. Numai moleculele excitate pot participa la reacții chimice. Ruperea moleculelor în atomi, ioni sau în radicali liberi se realizează la absorbția cuantelor de lumină cu energia cel puțin egală cu energia de rupere a legăturii. Acest fapt arată că pentru realizarea unei

reacții fotochimice este nevoie de utilizarea unei radiații luminoase caracteristice de o anumită lungime de undă (implicit de o anumită energie caracteristică). Pe de altă parte, absorbția cuantelor de lumină cu energia egală cu energia caracteristică de rupere a legăturii nu provoacă în toate cazurile ruperea legaturii. Energia absorbită, transferată de cuantele de lumina către moleculă, poate fi transmisă moleculelor vecine sub formă de energie cinetică, poate fi eliberată sub formă de căldură sau poate fi eliberată într-o singură etapă sau treptat când se eliberează radiație cu o lungime de undă mai mare (cu o energie mai mică).

Reacțiile fotochimice, asemenea reacțiilor chimice, sunt însoțite de un efect termic. Aceste reacții fotochimice pot fi endoterme sau exoterme. Sinteza clorofiliană care sintetizează substanțe organice din dioxid de carbon și apă este o reacție fotochimică endotermă (decurge cu absorbție de căldură). Reacția de sinteză fotochimică a acidului clorhidric este exotermă (decurge cu formare de căldură).

Reacțiile fotochimice conțin două etape: etapa primară și etapa secundară. În etapa primară are loc interacțiunea directă dintre fotoni și reactanți cu formarea produșilor primari cu reactivitate ridicată (în etapa primară are loc absorbția luminii – reprezintă reacția fotochimică propriu-zisă). În etapele secundare au loc reacții chimice între produșii primari cu activitate ridicată și alți compuși fără participarea fotonilor (în etapele secundare au loc reacțiile chimice efective).

Reacțiile fotochimice sunt guvernate de trei legi:

a) **Legea Grothus-Draper:** Este dată de afirmația că “pentru ca o reacție fotochimică să aibe loc este necesar ca reactanții să poată absorbi lumina”. Afirmația inversă nu este valabilă, adică substanțe capabile să absoarbă lumina nu este obligatoriu să participe la reacții chimice. Energia absorbită care generează excitarea moleculelor, poate fi reemisă sau transformată în alt tip de energie.

b) **Legea Bunsen-Roscoe:** afirmă faptul că “într-o reacție fotochimică se obține aceeași cantitate de substanță dacă produsul dintre intensitatea radiației și intervalul de timp de iradiere este constant”.

$$I_1 \cdot t_1 = I_2 \cdot t_2$$

Aceasta lege este similară legii lui Faraday din electrochimie: “cantitatea de substanță tranformată electrochimic este proporțională cu produsul dintre intensitatea curentului electric și durata de timp”:

$$m = k \cdot I \cdot t$$

Intensitatea radiației electromagnetice reprezintă numărul de fotoni în unitatea de timp. Condiția necesară valabilității legii Bunsen-Roscoe este utilizarea în procesul fotochimic a radiației electromagnetice de aceeași lungime de undă, adică utilizarea fotonilor cu aceeași energie (radiație electromagnetice monocromatică).

c) **Legea Stark-Einstein (sau legea echivalentului fotochimic)**. Einstein a introdus cuantificarea energiei în cazul luminii (a radiațiilor electromagnetice). Reacțiile fotochimice sunt considerate reacții chimice între fotoni și molecule. Intensitatea luminii se poate exprima prin număr de fotoni pe secundă. În acest fel produsul dintre intensitate și timp reprezintă numărul fotonilor absorbiți. Cantitatea de produși ai reacțiilor fotochimice este proporțională cu numărul fotonilor absorbiți.

Legea Stark-Einstein arată că fiecare mol de substanță participantă la o reacție fotochimică absoarbe un număr de N_A fotoni (N_A reprezintă numărul lui Avogadro, adică numărul de molecule dintr-un mol de substanță, $N_A=6.022 \cdot 10^{23}$ molecule/mol). Cu alte cuvinte, fiecare moleculă va absorbi câte un foton. Experimental, legea Stark-Einstein, aparent nu se verifică datorită faptului că această lege corespunde etapei primare a reacției fotochimice iar în marea majoritate a cazurilor reacțiile fotochimice sunt însoțite de etape (reacții) secundare.

O cantă de lumină (un foton) absorbită de o moleculă va da naștere unei singure reacții chimice elementare. Se introduce noțiunea de **randament cuantic** ca raportul dintre numărul moleculelor transformate în produși de reacție și numărul moleculelor care au absorbit fotoni. Considerând faptul că fiecare moleculă absoarbe o singură cantă de energie (un singur foton), randamentul cuantic se poate defini ca raportul dintre numărul moleculelor transformate și numărul cuantelor de energie (numărul fotonilor) absorbite:

$$\text{Randament}_{\text{cuantic}} = \frac{\text{numarul}_{\text{moleculelor}_{\text{transformate}}}}{\text{numarul}_{\text{fotonilor}_{\text{absorbiti}}}}$$

Randamentul cuantic arată în cazul reacțiilor fotochimice eficacitatea absorbției sau randamentul de utilizare al radiației electromagnetice, adică raportul dintre numărul moleculelor de reactant care după absorbția radiației generează produși de reacție și numărul moleculelor de reactant care au absorbit anterior radiația.

Datorită faptului că în etapa primară în care are loc absorbția fotonilor se formează atomi liberi sau radicali cu o reactivitate foarte ridicată care se stabilizează prin reacții secundare rapide, randamentul cuantic poate avea valori supraunitare. În cazul sintezei fotochimice a acidului clorhidric din elemente (care este o reacție chimică exotermă), randamentul cuantic poate atinge valori de până la 10^6 .

8.3. Radicali liberi

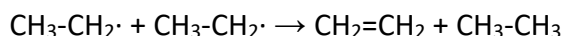
Radicalii liberi reprezintă un atom sau o grupare de atomi ai unei molecule, neutru din punct de vedere electric (deci radicalii nu pot fi asimilați unor ioni) care are una sau mai multe valențe nesaturate și care se comportă în reacțiile chimice ca un element unic (Nenitescu, 1979).

Radicalii liberi conțin cel puțin un electron desperecheat, adică au un orbital ocupat cu un singur electron (simbolizat în formule printr-un punct). Radicalul corespunde trecerii atomului sau moleculei în stare excitată, stare care îi conferă caracterul deosebit de reactiv. Conceptul de radical liber a fost introdus de chimistul rus **Moses Gomberg** în 1900 pentru a descrie pentru prima dată **radicalul trifenilmetil**.

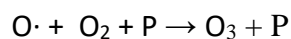
Există mai multe posibilități de obținere a radicalilor liberi, în principal obținerea lor constă într-un transfer de energie sau în plasarea atomului sau moleculei într-un mediu caracterizat de o energie ridicată. Datorită reactivității foarte ridicate a radicalilor liberi, timpul lor de viață este foarte redus. Cu toate acestea, plasați într-un mediu care blochează difuzia, viața acestor radicali liberi poate fi mult mai lungă, fapt care duce la posibilitatea lor de izolare, analiză și identificare.

O modalitate de obținere a radicalilor liberi sunt reacțiile de **descompunere termică** (piroliză). Pentru orice moleculă există o anumită temperatură la care se realizează descompunerea acesteia în atomi. În cazul moleculelor biatomice între atomii liberi și moleculele nedisociate se stabilește un echilibru care depinde de temperatură (care furnizează energia de disociere) și de presiune (care reglează numărul ciocnirilor dintre molecule). Prin descompunerea termică a moleculelor de hidrogen (în arc electric) se formează atomi liberi sau radicali de hidrogen cu un timp de viață destul de ridicat. Recombinarea radicalilor liberi nu se poate realiza pentru a regenera molecula inițială deoarece cei doi radicali liberi au împreună un surplus de energie față de starea fundamentală egală cu disocierea moleculei. Recombinarea lor nu se poate realiza în ciocniri bimoleculare, dar se poate realiza în ciocniri trimoleculare în care al treilea partener este o moleculă inertă care este capabilă de a absorbi o parte din energia celor doi radicali.

În cazul moleculelor poliatomice (cu minim trei atomi) în funcție de natura atomilor componenți, legăturile din moleculă vor avea nivele energetice diferite. În cazul descompunerilor termice se va rupe legătura cea mai slabă din punct de vedere energetic cu posibilitatea de formare a unor radicali liberi. În acest mod au fost obținuți radicalii liberi de metil și etil. În cazul radicalului etil s-a observat o stabilizare a radicalilor prin ciocniri bimoleculare. Aceasta nu constituie o abatere de la regula de stabilizare deoarece în acest caz are loc o reacție de disproportionare în care unul din radicali transferă un atom de hidrogen celuilalt radical, cu obținerea unei molecule de etena și a unei molecule de etan:

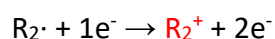
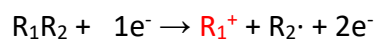


La **descarcările în arc electric** a moleculelor biatomice, diferența față de reacțiile de piroliză este aceea că moleculele se vor rupe în radicali datorită ciocnirilor cu electroni de viteze și energii ridicate care sunt emiși de catod. La presiuni foarte reduse, cu circulația continuă a hidrogenului, aplicând o diferență de potențial între doi electrozi de 3000 V (corespunzător unui curent de 200 mA) se poate obține un conținut de până la 95% radicali de hidrogen. Similar la descărcări electrice în aer uscat se obține ozonul. Obținerea ozonului se datorează prezenței radicalilor liberi de oxigen:



Reacția de obținere a ozonului este endotermă și decurge cu contracția volumului (sau cu scăderea presiunii).

Scindarea legăturilor ca urmare a bombardării cu electroni a moleculelor, stă la baza **spectrometriei de masă**. Într-o primă etapă are loc formarea unui ion pozitiv și a unui radical liber. În etapa a doua, o nouă ciocnire dintre un electron și radicalul liber produce extracția unui electron din radicalul liber și la transformarea acestuia în ion pozitiv. Datorită faptului că deși cei doi ioni au aceeași sarcină pozitivă dar au mase moleculare diferite, devierea lor în câmp electromagnetic va fi diferită și dependentă de masa moleculară. În acest fel spectrometria de masă poate determina structura compușilor organici:



O altă posibilitate de obținere a radicalilor liberi sunt **reacțiile fotochimice**. În cazul în care energia transferată moleculelor de către radiația electromagnetică este egală cu energia de rupere a legăturii, se pot forma radicali liberi ca urmare a ruperii legăturii. Rolul electronilor este luat în acest caz de către fotoni, fotoni care au energii diferite corespunzătoare lungimilor de undă sau frecvențelor radiațiilor electromagnetice.

Formarea radicalilor liberi se poate realiza și prin bombardarea moleculelor cu energii mai ridicate precum radiațiile electromagnetice de energii înalte (X sau γ) sau cu particule α și β emise de elementele radioactive.

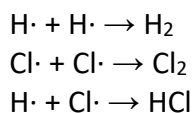
Izolarea și identificarea radicalilor liberi se poate realiza utilizând pentru excitare molecule în stare solidă (la temperaturi scăzute) sau prin solidificarea gazelor care conțin radicali liberi. În acest fel radicalii liberi pot fi captati și fixați într-o matrice solidă imobilă în care timpul lor de viață este lung, permițând astfel identificarea, izolarea și studierea acestora.

8.4. Cinetica reacției de fotosinteză a acidului clorhidric din elemente

Reacția fotochimică de sinteză a acidului clorhidric din elemente decurge conform următorului mecanism:



În mod normal etapa de închidere a lanțului ar consta din recombinarea atomilor liberi (sau a radicalilor):



În cazul reacțiilor înlănțuite dintre un radical liber (cu o reactivitate ridicată) și o moleculă de reactant, se formează un produs de reacție și un nou radical liber. Acest radical liber va reacționa cu un alt reactant și va forma un nou produs de reacție formând la rândul lui un nou radical. În acest fel după generarea primului radical liber, acesta va genera propagarea lanțului de reacții chimice.

Acest proces se va termina numai în cazul în care se va realiza stabilizarea radicalilor liberi într-un anumit mod care duce la pierderea stării reactive de radical liber. Întreruperea lanțului prin ciocniri între doi radicali liberi nu este posibilă prin ciocniri bimoleculare. În schimb, stabilizarea poate fi realizată prin ciocniri trimoleculare cu molecule inerte care preiau energia eliberată în urma ciocnirilor.



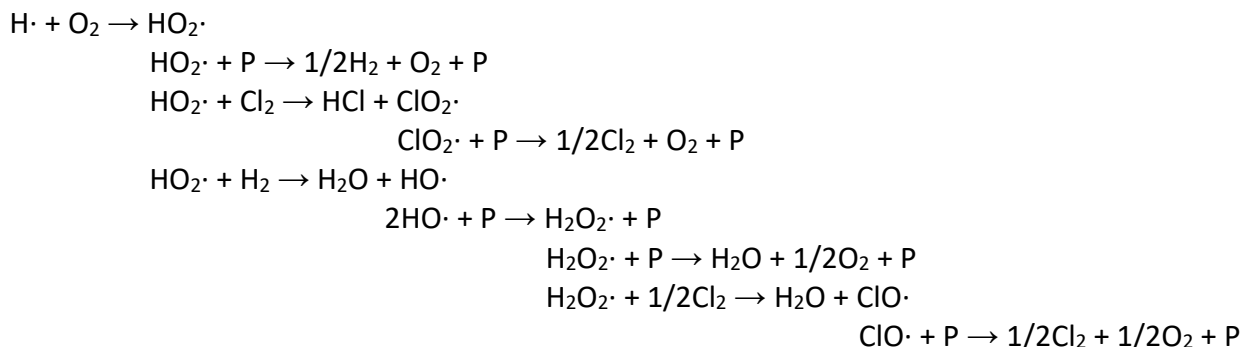
În cazul mecanismului de sinteză fotochimică a acidului clorhidric din elemente, întreruperea lanțului se realizează prin recombinarea a doi atomi (radicali liberi) prin reacții de perete. Din acest motiv intensitatea reacțiilor de inițiere, propagare și întrerupere este influențată de:

1) Raportul dintre suprafața vasului de reacție și volumul său, intensitatea reacțiilor de întrerupere crește cu creșterea acestui raport.

2) Natura și starea suprafeței pereților vasului de reacție. În condițiile în care reactorul este construit din cuarț foarte curat și eliberat de gazele absorbite (prin încălzire în vid), viteza reacției fotochimice dintre H_2 și Cl_2 este foarte redusă. În acest caz toți atomii (sau radicalii) de clor sunt absorbiți de pereții care le preiau energia. În acest fel atomii de clor devin prea săraci în energie pentru a mai putea reacționa cu moleculele de hidrogen. În cazul în care pereții reactorului sunt acoperiți cu un strat subțire de KCl nu mai este posibilă preluarea energiei atomilor de către pereți. Un foton poate iniția, în acest caz, un mecanism în lanț care să ducă la obținerea a 10^6 molecule de HCl.

3) Introducerea moleculelor de O_2 care acționează ca inhibitor al mecanismului. Moleculele de oxigen vor capta radicalii de hidrogen generând radicali de tipul $HO-O\cdot$ care se stabilizează prin reacții de perete mult mai ușor comparativ cu radicalii (sau atomii) de $H\cdot$ și $Cl\cdot$.

Se poate considera că la inhibarea cu oxigen închiderea lanțului se realizează prin intermediul următoarelor reacții chimice:



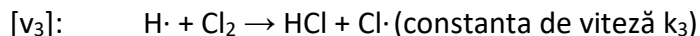
Aceste reacții de închidere a lanțului au fost confirmate prin determinarea existenței tuturor intermediarilor implicați.

Revenim la procesul de sinteză fotochimică a acidului clorhidric din elemente cu scopul stabilirii cineticii mecanismului. Considerăm etapa primară în care moleculele de clor vor absorbi radiația electromagnetică cu formarea radicalilor reactivi de clor, etapele secundare cauzate de radicalii de clor care vor reacționa cu moleculele de hidrogen cu formarea acidului clorhidric și a radicalilor reactivi de hidrogen (care vor reacționa cu moleculele de clor, formând acidul clorhidric cu regenerarea radicalilor activi de clor) și etapa de închidere a lanțului de reacții prin stabilizarea radicalilor activi de clor prin reacții de perete:

etapa primară:



etapele secundare de propagare:



etapa de închidere a lanțului:



Reacția primară este reacția fotochimică propriu-zisă. Viteza de reacție este direct proporțională cu intensitatea radiației electromagnetice absorbite (I) și cu randamentul cuantic (η):

$$v_1 = \eta \cdot I_{h\nu}$$

Pentru celelalte trei reacții chimice considerăm formulele clasice de viteză pentru reacțiile ireversibile:

$$v_2 = k_2 \cdot [Cl\cdot] \cdot [H_2]$$

$$v_3 = k_3 \cdot [H\cdot] \cdot [Cl_2]$$

$$v_4 = k_4 \cdot [Cl\cdot]$$

unde:

v = viteza de reacție ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

k_1 = constanta de viteză a reacției primare (min^{-1})

k_2 = constanta de viteză a reacției 2 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

k_3 = constanta de viteză a reacției 3 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

k_4 = constanta de viteză a reacției de închidere a lanțului 4 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

Aplicăm condiția stării staționare pentru radicalii activi de clor:

$$-\frac{d[Cl\cdot]}{dt} = -v_1 + v_2 - v_3 + v_4 = -\eta \cdot I_{h\nu} + k_2 \cdot [Cl\cdot] \cdot [H_2] - k_3 \cdot [H\cdot] \cdot [Cl_2] + k_4 \cdot [Cl\cdot] = 0$$

$$\eta \cdot I_{h\nu} - k_2 \cdot [Cl\cdot] \cdot [H_2] + k_3 \cdot [H\cdot] \cdot [Cl_2] - k_4 \cdot [Cl\cdot] = 0 \quad [1]$$

Aplicăm condiția stării staționare pentru radicalii activi de hidrogen:

$$-\frac{d[H\cdot]}{dt} = v_3 - v_2 = k_3 \cdot [H\cdot] \cdot [Cl_2] - k_2 \cdot [Cl\cdot] \cdot [H_2] = 0$$

$$k_3 \cdot [H\cdot] \cdot [Cl_2] - k_2 \cdot [Cl\cdot] \cdot [H_2] = 0$$

$$k_3 \cdot [H\cdot] \cdot [Cl_2] = k_2 \cdot [Cl\cdot] \cdot [H_2]$$

$$[H\cdot] = \frac{k_2 \cdot [Cl\cdot] \cdot [H_2]}{k_3 \cdot [Cl_2]} \quad [2]$$

Înlocuim concentrația radicalilor de hidrogen conform relației [2] în relația [1] și obținem:

$$\eta \cdot I_{h\nu} - k_2 \cdot [Cl\cdot] \cdot [H_2] + k_3 \cdot \frac{k_2 \cdot [Cl\cdot] \cdot [H_2]}{k_3 \cdot [Cl_2]} \cdot [Cl_2] - k_4 \cdot [Cl\cdot] = 0$$

$$\eta \cdot I_{h\nu} - k_4 \cdot [Cl\cdot] = 0$$

$$[Cl\cdot] = \frac{\eta \cdot I_{h\nu}}{k_4}$$

Concentrația radicalilor activi de clor depinde direct proporțional de randamentul cuantic și de intensitatea radiației electromagnetice absorbite și invers proporțional cu constanta de viteză a reacției de perete de închidere a lanțului.

Profilul de variație în timp a concentrației acidului clorhidric format în cadrul mecanismului este dat de relația:

$$-\frac{d[HCl]}{dt} = -v_2 - v_3$$

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k_2 \cdot [Cl\cdot] \cdot [H_2] + k_3 \cdot [H\cdot] \cdot [Cl_2] = 2 \cdot k_2 \cdot [Cl\cdot] \cdot [H_2] = 2 \cdot k_2 \cdot \frac{\eta \cdot I_{h\nu}}{k_4} \cdot [H_2]$$

$$\boxed{\frac{d[HCl]}{dt} = 2 \cdot k_2 \cdot \frac{\eta \cdot I_{h\nu}}{k_4} \cdot [H_2]}$$

Se evidențiază faptul că profilul de variație a concentrației acidului clorhidric în timp nu depinde de concentrația clorului molecular, fiind direct proporțional cu concentrația hidrogenului molecular, cu randamentul cuantic și cu intensitatea radiației electromagnetice absorbite, cu constanta de viteză a reacției de propagare datorate radicalilor liberi de clor și invers proporțional cu constanta de viteză a reacției de perete de închidere a lanțului. Referitor la radiația electromagnetică utilizată în procesul de sinteză fotochimică a acidului clorhidric trebuie menționat faptul că aceasta trebuie să aibă energia minimă de rupere a legăturii clorului molecular de **242.67 KJ/mol**, care corespunde unei radiații electromagnetice cu lungimea de undă de maxim **493.28 nm**.

Se cunosc o mulțime de reacții fotochimice atât în faza gazoasă cât și în faza lichidă. În tabelul **8.4.1.** se prezintă câteva exemple de reacții fotochimice.

Tabelul nr. 8.4.1. Reacții fotochimice

reacția fotochimică	lungimea de undă (nm)	energia echivalentă (Kcal/mol)	randamentul cuantic
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	207	138.21	2
$2\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$	207	138.31	2
$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	210	136.24	0.15
$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	257	111.32	10^4
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_3 + \text{CO}$	313	91.41	2
$\text{COBr}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Br}_2$	320	89.41	1
$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$	400	71.53	10^3
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	400	71.53	10^6
$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$	420	68.12	1
acid maleic ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) \rightarrow acid fumaric ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) acid cis-butendioic \rightarrow acid trans-butendioic	207	138.21	0.1
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	311	91.99	7
$\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl} + \text{HCl}$	400	71.53	$7 \cdot 10^3$
$\text{R-H} + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{R-SO}_2\text{Cl} + \text{HCl}$	400	71.53	$5 \cdot 10^3$
$2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^-$	579	49.41	1
reacția de fotosinteză clorofiliană	lungimea de undă (nm)		randamentul cuantic
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2.85 \text{ fotoni} \rightarrow 1/6\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2$	400	71.53	0.22
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2.85 \text{ fotoni} \rightarrow 1/6\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2$	700	40.87	0.34

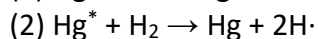
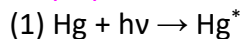
8.5. Fotosensibilizatori. Reacții fotosensibilizate

Fotonul poate fi absorbit direct de către un reactant. În cazul în care reactantul nu poate absorbi energia fotonului, reacția fotochimică nu poate avea loc.

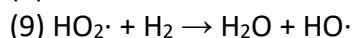
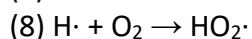
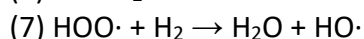
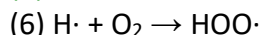
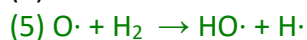
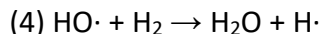
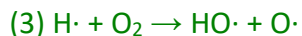
Sunt cazuri în care reacția fotochimică poate avea loc datorită prezenței unui intermediar denumit **fotosensibilizator**. Acest fotosensibilizator are rolul de a absorbi radiația electromagnetică și de a realiza ulterior transferul de energie către reactant. Un exemplu de reacție fotosensibilizată este reacția fotochimică dintre moleculele de oxigen și hidrogen. Reacția chimică nu va avea loc dacă amestecul este iradiat cu radiația electromagnetică emisă de o lampă de mercur, deoarece nici un reactant nu poate absorbi radiația emisă. Dacă amestecul conține vapori de mercur capabili de a realiza absorbția atomică a radiației caracteristice proprii, acești vapori vor ceda energia absorbită unuia dintre reactanți și va genera o reacție violentă. Vaporii de mercur au rolul de **fotosensibilizator** iar reacția fotochimică în acest caz se numește **fotosensibilizată**. Energia transferată moleculei de hidrogen de către atomii excitați de mercur trebuie să aibe o valoare minimă egală cu energia de rupere a legăturii covalente nepolare din molecula de hidrogen, adică de 104 Kcal/mol. Energia emisă de vaporii de mercur corespunde unei lungimi de undă de 253.7 nm adică unei energii de 113 Kcal/mol. Diferența dintre energia emisă de vaporii de mercur și energia necesară ruperii moleculei de hidrogen de aproximativ 9 Kcal/mol este transformată și eliberată sub altă formă de energie și anume energie calorică sau energie cinetică.

Mecanismul de reacție implică următoarele etape:

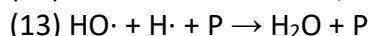
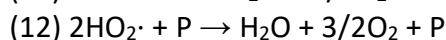
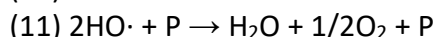
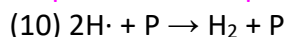
etapa primară:



etapele secundare:



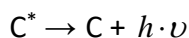
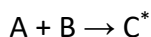
etapele de întrerupere (trimoleculare sau de perete):



În cadrul acestui mecanism se observă faptul că există posibilitatea ca într-o reacție chimică în care unul dintre reactanți este un radical liber să se formeze ca produși de reacție un număr de doi radicali liberi (reacțiile 3 și 5).

8.6. Reacții chemiluminiscente

Reacțiile chemiluminiscente sunt reacțiile chimice în care se emite o radiație electromagnetică în domeniul vizibil. În acest caz fotonii emiși pot fi considerați un produs de reacție. Lumina poate fi emisă de substanțele intermediare ale mecanismului sau de către produșii de reacție. În general în urma reacțiilor chemiluminiscente se obține un produs aflat în stare de excitare electronică care fie emite lumină fie își transfera energia unui alt compus care va emite lumina și în final se va stabili.



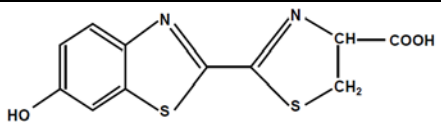
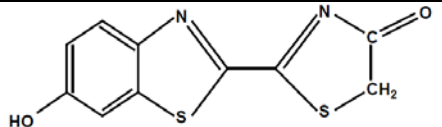
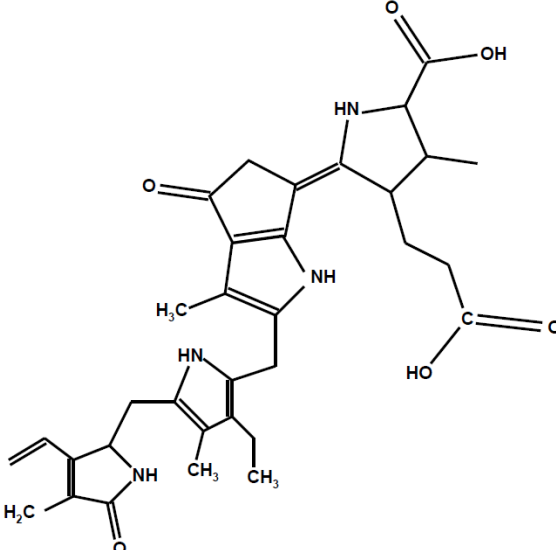
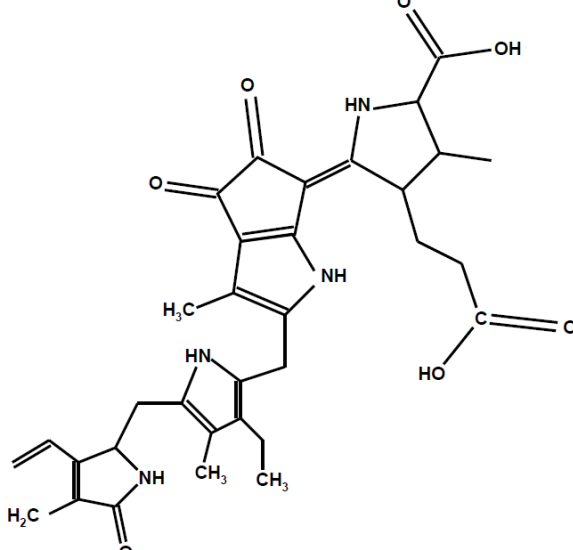
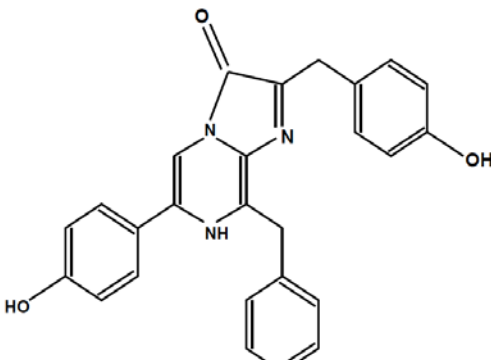
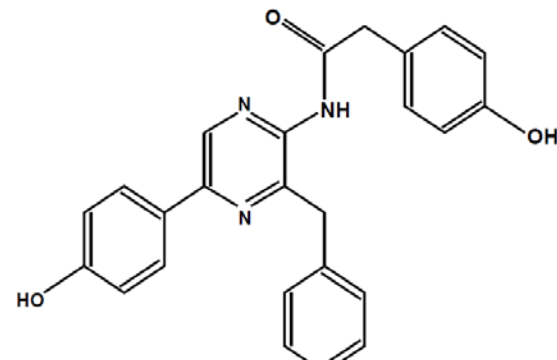
În natură, reacțiile bioluminiscente sunt deosebit de spectaculoase (Thorne, 2010). Există o mulțime de organisme capabile de a emite lumina: bacterii, plancton, microorganisme acvatice (dinoflagelate), moluște, crustacee, cefalopode, pești, ciuperci saprofite și insecte (în scop de camuflare, apărare, reproducere sau hrănire prin atragerea prăzii). Procesele de bioluminescență emit în general culorile albastru, verde și galben. Un fapt interesant este acela că anumite organisme sunt capabile de a emite lumină de diferite culorii, spre exemplu licuriciul este capabil de a emite lumină verde (535 nm) dar și lumină portocalie (630 nm). Copepodele sunt organisme acvatice care pot fi găsite atât în apa sărată cât și în apa dulce. În baza celenterazinei pot emite lumină albastru-turcoaz

(450-480 nm) dar și lumină purpurie la limita de sus a ultravioletului (400 nm). Copepodele fac ca zăpada să strălucească într-un albastru magic.

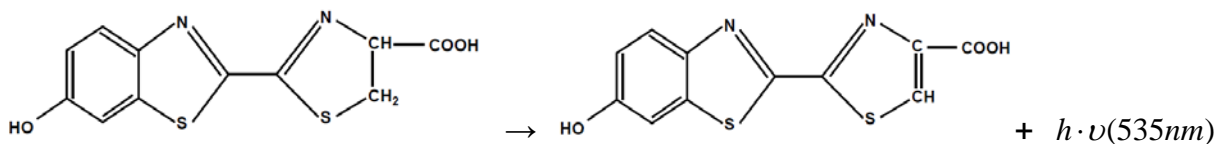
Cea mai spectaculoasă reacție chemiluminescentă întâlnită des în natură este cazul licuriciului. Lumina este emisă pe seama oxidării luciferinei. Această reacție chemiluminescentă este catalizată de o enzimă denumită luciferază (Spencer și Miller, 2019). Între perioadele de emisie, luciferina este regenerată. Randamentul de eliberare a energiei sub formă de lumină este de până la 98%, valoare care nu a putut fi atinsă până în prezent în condiții experimentale de laborator. Lumina emisă de licurici raportată la dimensiunea lui este de 1000 de ori mai puternică decât lumina produsă de o lumânare. Ca și comparație, un bec obișnuit cu incandescență emite 10% lumină și 90% căldură. Luciferina este denumirea generică a compușilor organici care în prezența unei enzime denumite luciferază emite lumină. Luciferinele variază ca structură chimică dar pentru fiecare luciferină există o luciferază specifică (Farusi și Watt, 2016).

În tabelul 8.6.1. se prezintă structurile chimice pentru trei tipuri de luciferină precum și formele lor oxidate (oxiluciferine).

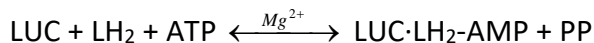
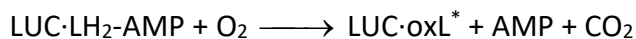
Tabelul nr. 8.6.1. Structuri chimice caracteristice luciferinelor și oxiluciferinelor corespunzătoare

Organism	Luciferina (LH ₂)	Oxiluciferina (oxL)
Licurici		
Copepode		
Dinoflagelate		

Reacția generatoare de lumină poate fi scrisă în forma (Niac și Schonberger, 1970):



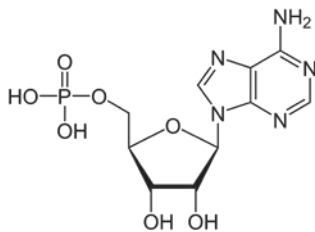
Mecanismul de reacție este în realitate mult mai complicat și implică într-o primă etapă interacțiunea dintre luciferină (LH₂) și ATP (adenozintrifosfat) cu formarea luciferil-adenilatului (LH₂-AMP) care rămâne fixat pe centrul catalitic activ al enzimei (luciferaza LUC). În etapa a doua, acest complex legat de enzimă este oxidat de oxigenul molecular producându-se oxiluciferină în stare excitată care la revenirea în starea fundamentală (în cadrul etapei a treia) va emite radiație electromagnetică (lumină):

Etapa 1:**Etapa 2:****Etapa 3:**

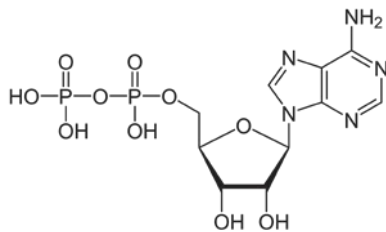
Adenozin trifosfatul ATP este o nucleozidă trifosforilată conținută de către macromoleculele de ADN și ARN și este implicat în procesele de transformare a energiei (acumulare-eliberare). Este alcătuit dintr-un fragment de adenină, un fragment de riboza și un fragment trifosfatic. Prin desfacerea (hidroliza) moleculelor de ATP are loc eliberarea de energie.

Prin hidroliza moleculelor de ATP se obțin **adenozin difosfatul ADP** și o moleculă de fosfat sau **adenozin monofosfatul AMP** și o moleculă de pirofosfat. Se obțin ca produși de degradare a ARN-ului în sistemele vii. AMP-ul se catabolizează cu transformarea lui în acid uric care ulterior este eliminat din organism. Fosforilarea ADP-ului cu transformarea lui în ATP are loc în interiorul celulelor vii în mitocondrii.

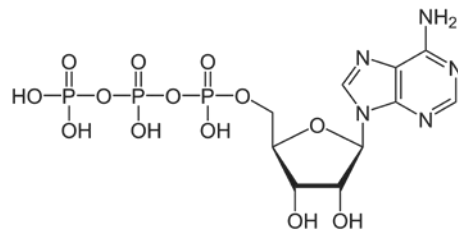
Structura AMP:



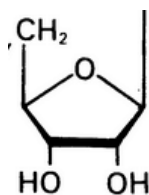
Structura ADP:



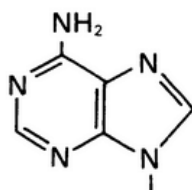
Structura ATP:



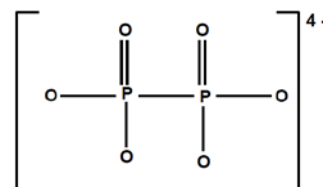
Adenina:



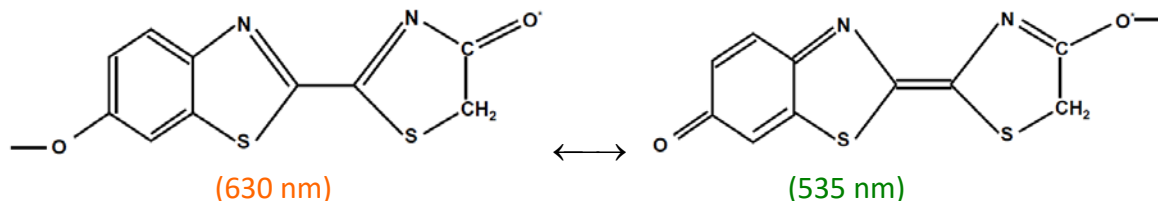
Riboza:



Anionul pirofosfat:

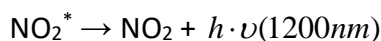
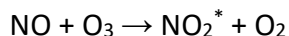


O explicație a faptului că **licuriciul** poate emite lumină de lungimi de undă (culori) diferite este aceea că enzima (luciferaza) poate modula schimbarea stării excitate a oxiluciferinei între două forme care pentru stabilizare vor elibera energii diferite sub forma unor radiații electromagnetice cu lungimi de undă (culori) diferite (**Branchini**):

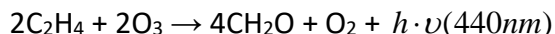


Datorită faptului că mecanismului reacției luciferinei este dependent de implicarea ATP-ului, aceasta reprezintă o modalitate de monitorizare a mediului privind contaminarea microbiologică a apei, solului și sedimentelor. Astfel, determinarea ATP poate fi un indicator al contaminării biologice: detecția bacteriilor pe suprafețe, din ape potabile sau industriale sau determinarea celulelor somatice din culturi. Analizele de determinare a ATP se corelează și se pot asocia cu determinările de substanțe organice (consum biochimic de oxigen CBO5 sau oxidabilitatea substanțelor organice la permanganat de potasiu CCOMn). Reacția se poate adapta și pentru determinarea proprietăților antioxidante.

În natură o reacție luminiscentă este reprezentată de **oxidarea monoxidului de azot cu ozon**, când se emite o radiație electromagnetică în infraroșu apropiat (1200 nm). Reacția este utilizată în analiza instrumentală pentru determinarea concentrațiilor de monoxid de azot cu o limită de detecție foarte scăzută. Dacă curentul de aer este introdus într-un convertor termic catalitic care reduce oxizii de azot NO_x la monoxid NO, este posibil determinarea prin diferența semnalelor a concentrației oxizilor de azot NO_x din aer (**Pietrzyk, 1989**):



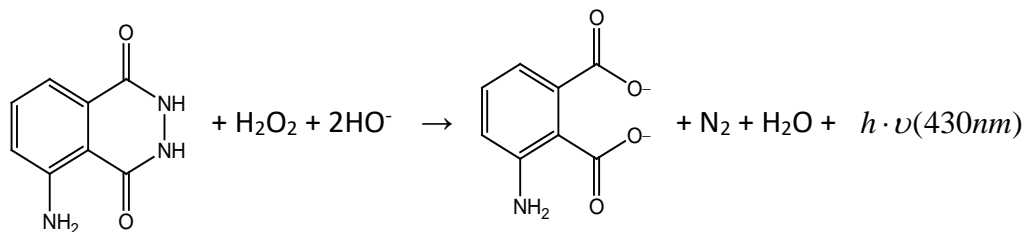
Pentru determinarea concentrației de ozon din aer se poate utiliza tot o reacție luminiscentă. Ozonul reacționează cu etilena și va emite o radiație electromagnetică cu lungimea de 440 nm:



Un compus cu o mare importanță în cadrul reacțiilor luminiscente este **luminolul** ($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$). Acesta poate fi sintetizat chimic din hidrazina și acid 3-nitroftalic care la fierbere în glicerină suferă o reacție de condensare (prin pierderea apei cu formarea 3-nitroftalildrazidei). În continuare are loc reducerea grupei nitro la gruparea amino cu ditionitul de sodiu (cu obținerea finală a luminolului).

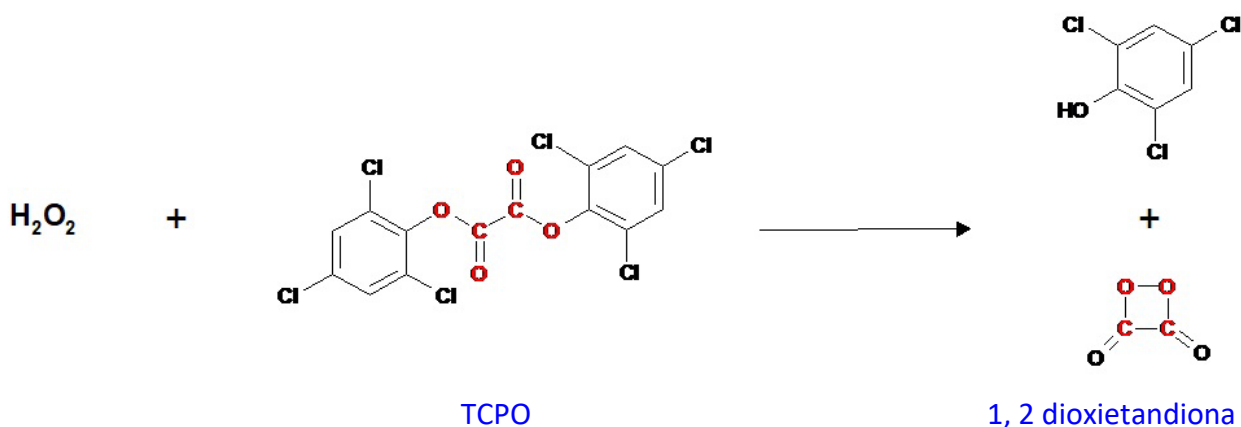
Pentru a produce reacția de luminiscentă, luminolul trebuie pus în contact cu un oxidant și un catalizator. Ca și oxidanți se pot utiliza O_2 , H_2O_2 , OCl^- , I_2 , MnO_4^- , NO_2 iar ca și catalizatori $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , VO^{2+} .

Luminolul este utilizat în criminalistică pentru detectarea urmelor de sânge. În medicină se utilizează pentru determinarea sângelui din urină. În aceste cazuri, reacția luminiscentă este catalizată de fierul din sânge (Seracu, 1989).



Avantajul utilizării luminolului este acela că nu necesită prezența unei enzime. În analiza instrumentală este utilizat atât pentru determinarea oxidanților cât și pentru determinarea compușilor cu acțiune catalitică asupra mecanismului. Poate fi utilizat inclusiv pentru determinarea antioxidanților. În acest caz, aceștia vor reacționa mai rapid cu peroxidul de oxigen comparativ cu reacția dintre luminol și peroxid, fapt care va cauza o reducere liniară a intensității radiației electromagnetice emise. În acest mod luminolul poate fi utilizat în determinarea concentrațiilor de compuși fenolici. O altă aplicație a luminolului este de monitorizare a conținutului de metale din apa mărilor și oceanelor.

Un alt mecanism care implică o reacție chemiluminiscentă este aceea în care se utilizează **TCPO - oxalatul de bis 2, 4, 6 – triclorfenil ($\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Cl}_6\text{O}_4$)**. În contact cu apa oxigenată va genera 1, 2 – dioxietandiona care ulterior prin descompunere poate ceda energie unui fluorofor pe care îl va aduce în stare de excitație electronică. Ulterior stabilizarea acestuia se va realiza prin emisia unei radiații electromagnetice. Avantajul acestui mecanism este posibilitatea utilizării diferitelor substanțe fluorofore, obținându-se astfel o gamă largă de culori ale luminii emise (Kefalas, 2006). TCPO are o gamă largă de utilizări cu scopul producerii de lumină fără scânteie.



Ca **substanțe fluorofore** pot fi utilizate o gamă largă de substanțe. În principal acestea pot absorbi o radiație de o anumită lungime de undă caracteristică și emit o radiație caracteristică de o lungime de undă mai mare, existând o pierdere energetică prin transformarea în alte tipuri de energie (cINETICĂ sau calorică). Substanțele fluorofore pot conține mai multe inele aromatice conjugate sau molecule ciclice plane cu una sau mai multe legături π . Există proteine fluorescente (verde, galben și roșu) precum și o gamă largă de compuși fluorescenți non-proteici (xantene, cianine, naftalene, cumarine, antracene, pirene, oxazine, acridine, etc).

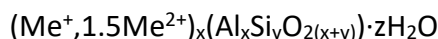
9. PROCESE DE ABSORBȚIE ÎN SISTEME HETEROGENE LICHID-SOLID

Utilizarea materialelor zeolitice ca suport absorbant pentru diferite tipuri de ioni metalici este larg menționată în literatura științifică (Kesraoui și Kannagh, 1997; Hernandez, 2000). Datorită proprietăților lor absorbante remarcabile (proprietăți de schimb ionic care se pot modifica cu ușurință într-o gamă largă de forme), aceste materiale au avantaje majore în reducerea poluării mediului cu metale grele: tratarea apelor uzate încărcate cu metale grele din multe industrii, tratarea apelor contaminate și în îmbunătățirea fitoremedierii solurilor poluate.

Utilizarea zeoliților naturali în tratarea apelor care conțin metale grele se poate face prin combinarea absorbției și a metodelor biologice, biomasa activă fiind immobilizată în porii zeoliților (Jung, 1999), sau în combinație cu procese fizice precum flotația (Matis, 2004). Alte aplicații ale zeolitului sunt legate de tratarea apelor uzate radioactive (Diers, 2000; Faghihian, 2002; Kazemian, 2003; Olmez, 2004) sau cu rol de catalizator în diferite procese chimice industriale (Vosmerikov, 2002). În ultimii 200 de ani au fost identificați aproximativ 50 de zeoliți naturali, dintre care cei mai des întâlniți sunt analcima, chabazita, clinoptilolitul, erionitul, mordenitul, heulanditul și phillipsitul (Coruh, 2008). Avantajul zeoliților față de rășini, în afară de costul lor mult mai mic este selectivitatea ionică a acestora, generată de structurile poroase rigide (Argun, 2008).

Zeoliții naturali aparțin clasei aluminosilicaților hidratați cu structură tridimensională, caracterizați prin asocierea tetraedrelor anionice $[\text{SiO}_4]^{4-}$ și $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Înlocuirea izomorfă a Si^{4+} cu Al^{3+} produce în structură sarcini negative care sunt echilibrate de cationii schimbabili (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} și Mg^{2+}). Acești cationi de contrabalansare pot fi ușor înlocuiți din soluție cu alți cationi. Multe studii de cercetare discută despre absorbția metalelor grele de către clinoptilolit, care este cel mai frecvent utilizat zeolit natural prezent în diferite tipuri de tuf vulcanic. Clinoptilolitul este deosebit de interesant datorită disponibilității și costului scăzut. Costul clinoptilolitului este neglijabil în comparație cu costul cărbunelui activ sau al rășinilor schimbătoare de ioni.

Formula tipică pentru zeolitul natural este:



unde: $x < y$, $\text{Me}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+$, $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$

Compoziția chimică a unui zeolit este de obicei variabilă și depinde de raportul dintre Si^{4+} și Al^{3+} , precum și de tipul și concentrația cationilor de contrabalansare.

Capacitatea teoretică de schimb ionic este definită ca și cantitatea totală de cationi schimbabili pe unitatea de cantitate de material, iar această capacitate poate fi calculată folosind compoziția chimică a zeolitului. Această capacitate este independentă de orice pretratare aplicată și reprezintă maximum teoretic. Capacitatea efectivă de schimb ionic se referă la cantitatea de cationi, care poate fi schimbată în procesele de absorbție în condiții experimentale specifice.

În baza spectrelor FTIR se pot evalua grupările funcționale ale zeolitului (clinoptilolit). În **tabelul 9.1.** se prezintă evaluarea grupărilor active cu afinitate în absorbția ionilor, înainte și după absorbția ionilor de Ni^{2+} .

Se poate concluziona faptul că toate grupele funcționale care participă la realizarea capacității de schimb ionic sunt blocate după absorbția ionilor de Ni^{2+} (Argun, 2008).

Tabelul nr. 9.1. Valorile de transmitanță și valorile benzilor de absorbție înainte și după absorbția ionilor de Ni^{2+} pe clinoptilolit.

Înainte de absorbție		După absorbție		Possible assignments
Poziția benzii de absorbție (cm^{-1})	Valoarea transmitanței T(%)	Poziția benzii de absorbție (cm^{-1})	Valoarea transmitanței T(%)	
3614	3.195	-	-	Surface hydroxyl groups (Si-OH-Si, or Al-OH-Al)
3462	2.974	3351	31.917	Stretching vibration of adsorbed water
2363	11.40	2284	37.371	Calcite and dolomite
1638	3.964	1738	36.325	Bending vibration of adsorbed water
1052	0.107	1034	17.303	Si-O stretching vibration of quartz
791	5.629	898	31.581	Si-O stretching vibration of quartz
721	6.155	831	33.372	The characteristic band of calcite
603	1.925	603	23.355	Si-O-Al and Si-O-Si bending vibrations

9.1. Etapele procesului de absorbție

Mecanismul absorbției cationilor pe zeoliți este asemănător etapelor procesului catalitic heterogen gaz-solid dar consideră unele etape suplimentare. În principal, mecanismul de absorbție în sistemul heterogen lichid-solid decurge prin intermediul următoarelor etape:

- (i) difuzia ionilor din masa externă a soluției spre filmul de lichid care înconjoară particulele de zeolit
- (ii) difuzia ionilor prin filmul extern care înconjoară particula de zeolit
- (iii) difuzia prin macropori și micropori către locurile de absorbție (centrii activi de absorbție)
- (iv) dehidratarea ionilor în apropierea centrilor de absorbție și hidratarea simultană a cationilor de schimb
- (v) fenomenul de inversare între ionii absorbiți și cationi de schimb eliberați (Sprynskyy, 2006)
- (vi) legarea ionilor absorbiți pe centrul activ de absorbție (pe locul activ)

(vii) difuzia contraionului folosind aceleași căi înapoi în soluția externă (difuzia în micropori și macropori, difuzia prin filmul de lichid care înconjoară particula de zeolit și difuzia în masa externă a soluției de contact).

În condițiile unei viteze mari de agitare a sistemului eterogen (soluția și materialul solid), difuzia din soluția externă către filmul limită nu ar putea fi cea mai lentă etapă. Pe de altă parte, în interiorul soluțiilor putem vorbi doar despre ionii hidratați. Volumul acestor ioni hidratați depinde atât de raza ionică dehidratată, cât și de sarcina electrică a ionilor. Deci raza ionică hidratată poate afecta mobilitatea prin canalele din structurile interne ale zeolitelor, ceea ce înseamnă ca etapele care implică difuzia prin filmul limită, prin macro și micropori pot fi limitative și pot determina viteza globală a mecanismului. De asemenea, difuzia diferiților contraioni înapoi în soluție poate afecta mobilitatea ionilor metalici. Pe de altă parte, razele ionice hidratate diferite generează energii de dehidratare diferite. Cationii care au raza ionică hidratată mare, au energie de dehidratare mare și acest lucru poate afecta pasul (iv). Etapa (vi) poate fi explicată în corelație cu forma activată a zeolitului.

În general etapa lentă, determinantă de viteză în procesul global de absorbție poate fi:

- (1) difuzia prin filmul de lichid care înconjoară particula solidă
- (2) difuzia prin pori
- (3) etapa de dehidratare a ionilor
- (4) nu în ultimul caz, se poate considera etapa de legare a ionilor pe centrii activi (etapa chimică)

9.2. Factorii care afectează capacitatea de absorbție

Absorbția cationilor pe tufuri vulcanice (zeoliti) este influențată de o mulțime de parametrii, dintre care cei mai importanți sunt:

- (a) concentrațiile ionilor metalici din soluțiile externe și raportul dintre volumul soluției și masa zeolitului (raportul de amestecare solid-lichid)
- (b) pH-ul soluției de contact
- (c) condiționarea inițială a zeolitului care se poate realiza prin procedee fizico-chimice (tipul și concentrația în cationi a soluției inițiale utilizată la activarea zeolitului, precum și temperatura la care se realizează această activare)
- (d) temperatura la care se realizează procesul de absorbție
- (e) diametrul mediu al particulelor de zeolit
- (f) natura anionilor care însoțesc cationul de schimb
- (g) raza ionilor hidratați precum și valoarea energiei de dehidratare

9.3. Activarea inițială a absorbantului

Condiționarea chimică inițială este tratamentul uzual utilizat pentru creșterea capacității de absorbție. În general, pentru activarea zeolitilor naturali, cationii proprii de compensare ai sarcinii electrice trebuie înlocuiți cu o serie de cationi prezenți în soluția externă de contact. Această activare va genera o uniformizare energetică a suprafeței de absorbție iar pe de altă parte schimbul ionilor proprii ai zeolitului cu ioni de activare cu volum mai redus vor genera o creștere ulterioară a capacității de absorbție prin creșterea mobilității lor.

Cationii NH_4^+ , K^+ și Na^+ au o rază de hidratare mai mică decât ionii Ca^{2+} și Mg^{2+} și o energie de hidratare mai mică (Binder, 2002). După cum se poate observa din tabelul 9.3.1. creșterea capacității de absorbție a zeolitului prin activare (înlocuirea cationilor Ca^{2+} și Mg^{2+} caracteristici zeolitului cu cationii de activare), poate fi explicată prin faptul că noul cation prezintă o mai mare disponibilitate la schimb ionic dată de volumul mai redus al formelor hidratate (Kiriukhin și Collins, 2002).

Tabelul nr. 9.3.1. Comparația caracteristicilor de volum și hidratare ale ionilor

Cation	Raza atomică în cristal nm	Raza ionului hidratat nm	Energia de dehidratare KJ/mol
NH_4^+	161	104	
K^+	138	201	295
Na^+	102	178	365
Ca^{2+}	123	260	1504
Mg^{2+}	72	300	1828

Condiționarea prin utilizarea contactului cu soluții de NaCl generează creșterea conținutului zeolitului în ioni de Na^+ și o scădere a conținutului în ioni de Ca^{2+} ducând la creșterea raportului $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ (Coruh, 2008).

9.4. Influența pH-ului asupra absorbției

pH-ul soluției de contact joacă un rol major în cadrul procesului de absorbție al ionilor metalici. În general scăderea pH-ului (deci creșterea acidității) generează o scădere a capacității de absorbție (Mihaly-Cozmuta, 2012).

Motivul acestei influențe este competiția dintre ionii metalici și ionii de hidrogen (Erdem, 2004; Kocaoba, 2007), precum și modificarea produșilor de hidroliză (la valori mari ale pH-ului este posibilă precipitarea ionilor metalici sub formă de hidroxizi metalici). Aciditatea influențează hidroliza metalelor. Hidratarea este urmată de hidroliză, conform următoarei reacții reversibile, dând proprietăți acide soluțiilor de metale grele (Inglezakis, 2007):



Echilibrul de mai sus poate fi deplasat cu formarea unor complecși metalici monovalenți, fapt benefic pentru adsorbție. Adsorbția ionilor monovalenți este posibilă și aceasta este cauza creșterii capacității de adsorbție. Tipul hidro-complecșilor depinde de natura ionilor metalici și de pH-ul soluțiilor. În unele cazuri, volumul acestor hidro-complecși este mai mare decât volumul cationilor hidratați și poate afecta mobilitatea speciilor în structura microporilor zeolitului.

Pentru exemplificare, în figurile 9.4.1. - 9.4.4. se prezintă comparativ variația concentrațiilor hidro-complecșilor pentru ionii de Cu^{2+} și Ni^{2+} la concentrații de 0.1 și 0.001 mol/L.

Prezența procesului de echilibru de mai sus este confirmată în lucrări de specialitate, având în vedere efectele induse, care pun accent fie pe nestoichiometria procesului de adsorbție (Peri, 2004), fie pe modificarea pH-ului în timpul procesului de adsorbție (Trgo, 2006).

Figura nr. 9.4.1. Hydra și Medusa Cu^{2+} 0.1 mol/L versus pH

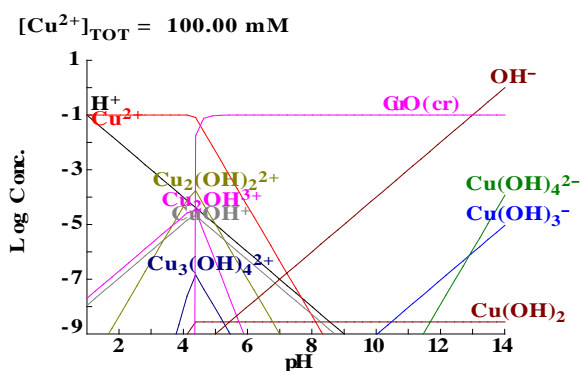


Figura nr. 9.4.2. Hydra și Medusa Cu^{2+} 0.001 mol/L versus pH

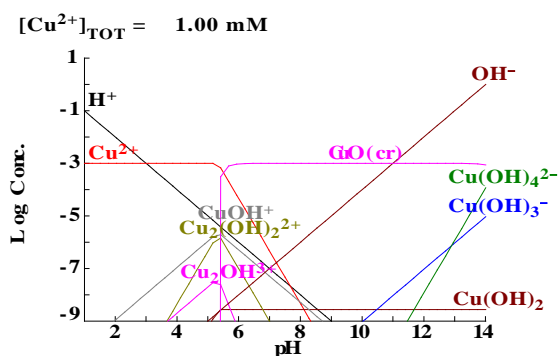


Figura nr. 9.4.3. Hydra și Medusa Ni^{2+} 0.1 mol/L versus pH

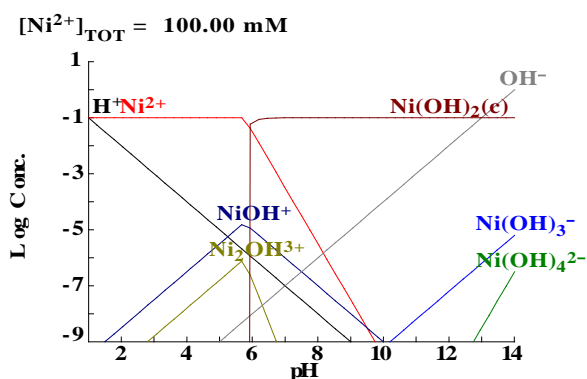
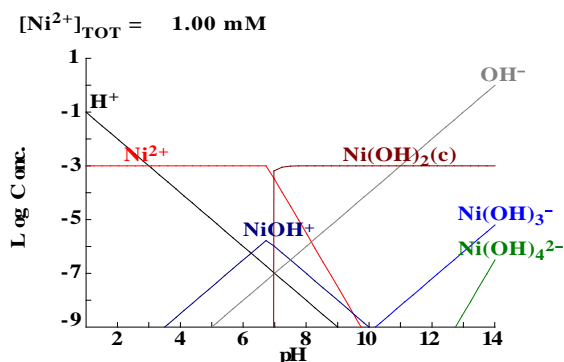


Figura nr. 9.4.4. Hydra și Medusa Ni^{2+} 0.001 mol/L versus pH



Pentru unii cationi care nu au tendința de hidroliză (Cs^+), în intervalul de pH 3-12 absorbția rămâne aproape constantă, în timp ce la pH 2-3 absorbția este mai redusă fiind cauzată de solubilitatea unor constituenți din compoziția zeolitului și de absorbția competitivă a ionilor de H^+ (Smiciklas, 2007). Aceasta a demonstrat încă odată rolul important al hidro-complexilor în cadrul procesului de absorbție.

9.5. Selectivitatea materialelor absorbante

Selectivitatea zeolitului pentru anumiți ioni metalici este influențată de compoziția chimică, de structurile poroase interne și de condițiile experimentale ale sistemului de absorbție și este dificil de explicat în fiecare caz particular.

În general, este cunoscută preferința clinoptilolitului de a absorbi ionii de Pb^{2+} și Cd^{2+} , comparativ cu capacitatea redusă de absorbție a ionilor de Cu^{2+} , Co^{2+} și Ni^{2+} . Această preferință se poate explica în baza energiilor de dehidratare și a coeficienților de difuzie. Clinoptilolitul va prefera cationii cu energie redusă de dehidratare, cu raze în stare hidratată reduse și cu mobilitate ridicată (tabelul 9.5.1.).

Tabelul nr. 9.5.1. Date comparative ale caracteristicilor unor cationi

Cation	Raza atomică în cristal nm	Raza ionului hidratat nm	Energia de dehidratare KJ/mol
H^+	115	280	1049
Pb^{2+}	132	401	1480
Cd^{2+}	97	426	1806
Mn^{2+}	82	419	1845
Zn^{2+}	74	430	1953
Co^{2+}	72	368	2054
Cu^{2+}	73	423	2008
Ni^{2+}	69	600	2106

Ordinea de selectivitate a clinoptilolitului pentru ionii metalici, poate fi evaluată folosind coeficientul de distribuție (K_{D0}) care reprezintă raportul dintre cantitatea de metal absorbită în zeolit și cantitatea de ioni metalici rămași în soluția de contact (în condiții de echilibru) și de capacitatea maximă de absorbție stabilită în baza izotermei lui Langmuir (în condiții similare de lucru).

În literatura de specialitate se întâlnesc diferite serii de selectivitate ale clinoptilolului în absorbția cationilor:

$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$	(Peri et al., 2004)
$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$	(Coruh, 2008)
$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$	(Sprynskyy et al., 2006)
$Co^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$	(Erdem et al., 2004)
$Cd^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$	(Kocaoba et al., 2007)
$Cs^{+} > Sr^{2+} > Co^{2+}$	(Smiciklas et al., 2007)
$Pb^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Cu^{2+}$	(Inglezakis et al., 2004)
$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$	(Sprynskyy, 2009)
$Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$	(Stylianou et al., 2007)
$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$	(Roman et al., 2005)
$Zn^{2+} > Cd^{2+}$	(El-Kamash et al., 2005)
$Ag^{+} > Na^{+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$	(Ayben and Ulku, 2004)
$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cs^{+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$	(Zamvoz et al., 1990)
$Pb^{2+} > Sr^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cs^{+}$	(Li et al., 2008)
$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$	(Apiratikul and Pavasant, 2008)
$Cs^{+} > NH_4^{+} > Pb^{2+} > K^{+} > Na^{+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Ba^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$	(Rehakova et al., 2004)
$Cs^{+} > NH_4^{+} > Pb^{2+} > Na^{+} > Sr^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$	(Kaputo and Pepe, 2007)
$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+}$	(Kosobucki et al., 2008)
$Cu^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$	(Hui et al., 2005)
$Pb^{2+} > NH_4^{+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Sr^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$	(Cincotti et al., 2001)
$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$	(Mihaly-Cozmuta et al., 2014)

Cu toate că aceste serii de selectivitate au fost obținute în condiții experimentale diferite, utilizând clinoptilolit cu compoziția chimică și cu granulometria diferite, se observă preferința de absorbție pentru ionii de Pb^{2+} și Cd^{2+} și preferința redusă de absorbție pentru ionii de Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} și Ni^{2+} .

10. MODELAREA IZOTERMELOR DE ABSORBȚIE

Obiectivul principal al studiilor experimentale de absorbție este stabilirea mecanismului, explicarea selectivității și evaluarea unor factori de influență asupra procesului. În acest scop datele experimentale sunt analizate pe trei nivele:

- i) fitarea datelor experimentale pe principalele modele ale izotermelor de absorbție
- ii) calcularea unor parametri termodinamici de echilibru ai procesului
- iii) fitarea datelor experimentale pe principalele modele ale cineticii de absorbție

Primele două nivele analizează starea de echilibru a sistemului iar ultimul nivel studiază evoluția în timp. Izoterma de absorbție este fundamentală în descrierea interacțiunilor la echilibru între adsorbat și adsorbant și are un rol important în proiectarea sistemelor de absorbție. Fitarea datelor experimentale se realizează pe principalele modele utilizate ale izotermelor de absorbție: [Langmuir](#), [Freundlich](#), [Dubinin–Radushkevich](#) și [Temkin](#). În literatura de specialitate sunt prezentate o mulțime de modele ale izotermelor de absorbție (tabelul 10.1.).

Avantajul modelelor izotermelor de absorbție cu trei parametri este acela că, în majoritatea cazurilor, fiteaza cel mai bine datele experimentale dar cantitatea de informații despre mecanismul de absorbție este mai redusă.

Tabelul nr. 10.1. Numele și ecuațiile izotermelor de absorbție

Nr.	Numele modelului	Ecuația modelului	Numărul parametrilor
1	Langmuir	$q = q_m \frac{b \cdot c_e}{b \cdot c_e + 1}$	2
2	Freundlich	$q = k \cdot c_e^n$	2
3	Dubinin-Radushkevici	$q = q_m \cdot \exp(-k \cdot \varepsilon^2)$ $\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right)$	2
4	Temkin	$q = A \cdot \ln(B \cdot c_e)$	2
5	John	$\ln(\ln(c_e)) = C + n \cdot \ln(q)$	2
6	Siskovski	$q = \frac{A}{R \cdot T} \cdot \frac{c_e}{c_e + \frac{1}{B}}$	2
7	Harkins-Jura	$\ln(c_e) = B - \frac{A}{q^2}$	2
8	Aranovich	$q = q_m \cdot C \cdot \frac{c_e}{(1 - c_e)^{0.5} \cdot (1 + C \cdot c_e)}$	2
9	Brunauer-Emmet-Teller (BET)	$q = q_m \cdot C \cdot \frac{c_e}{(1 - c_e) \cdot [1 + (C - 1) \cdot c_e]}$	2
10	Redlich-Peterson	$q = \frac{A \cdot c_e}{1 + B \cdot c_e^D}$	3
11	Freundlich-Langmuir (Sips)	$q = q_m \cdot \frac{b \cdot c_e^n}{1 + b \cdot c_e^n}$	3
12	Radke-Prausnitz	$q = A \cdot \frac{B \cdot c_e^n}{A + B \cdot c_e^{n-1}}$	3
13	Toth	$q = q_m \cdot \frac{c_e}{(B + c_e)^{\frac{1}{n}}}$	3
14	Dubinin-Astakhov	$q = q_m \cdot \exp\left[-\left(A \cdot \ln\left(\frac{1}{c_e}\right)\right)^n\right]$	3
15	Myers	$\ln\left[\ln\left(\frac{c_e \cdot H}{q}\right)\right] = \ln(k) + n \cdot \ln(q)$	3

10.1. Izoterma lui Langmuir

Izoterma Langmuir fost dezvoltată de Irvin Langmuir pentru a descrie absorbția moleculelor de gaz pe suprafețe plane (Langmuir, 1918). Este cea mai cunoscută și utilizată dintre toate modelele de izoterme de absorbție în cazul sistemelor heterogene lichid-solid (în cazul absorbției unui component dizolvat în soluție pe materiale absorbante solide). Izoterma lui Langmuir descrie cazul ideal al absorbției și are la bază următoarele considerente:

- (i) pe suprafața de absorbție există un număr limitat de centrii activi repartizați uniform
- (ii) toți centrii activi au un nivel energetic identic (cu alte cuvinte toți centrii activi au aceeași accesibilitate pentru particulele de absorbat)
- (iii) absorbția se realizează într-un singur strat
- (iv) absorbția pe un centru activ nu influențează absorbția pe un alt centru activ (aflat în vecinătate)

Izoterma lui Langmuir este reprezentată de relația:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

în care:

q_e = cantitatea absorbită în condiții de echilibru (mol/kg)

C_e = concentrația absorbatului la echilibru (mol/L)

b = o constantă corelată de energia liberă de absorbție (L/mol)

q_m = capacitatea maximă de absorbție monostrat (mol/kg)

Capacitatea de absorbție corespunzătoare stării de echilibru q_e se determină în baza relației:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m}$$

unde:

C_0 = concentrația inițială a absorbatului (mol/L)

V = volumul soluției (L)

m = cantitatea de absorbant (kg)

Într-un sistem de absorbție (caracterizat de V și m) cu cât concentrația inițială a substanței care se absoarbe (absorbat) va fi mai mare, cu atât capacitatea de absorbție în condiții de echilibru va fi mai ridicată. Izoterma de absorbție reprezintă variația capacității de absorbție (în condiții de echilibru) q_e în funcție de concentrația absorbatului în aceleași condiții de echilibru C_e (și nu în funcție de concentrația inițială a absorbatului C_0).

Forma liniarizată a izotermei lui Langmuir este:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m}$$

Constantele q_m și b se obțin din panta și ordonata la origine a variației liniare (C_e/q_e) versus C_e .

Se consideră modelul liniar de variație:

$$y = A + B \cdot x$$

$$y = \frac{C_e}{q_e}$$

$$x = C_e$$

$$A = \frac{1}{q_m \cdot b}$$

$$B = \frac{1}{q_m}$$

În baza coeficienților modelului se determină constantele izotermei lui Langmuir:

$$q_m = \frac{1}{B}$$

$$b = \frac{B}{A}$$

Factorul de separare RL (termen adimensional), definit în baza relației de mai jos, dă informații asupra izotermei de absorbție (McKay, 1982):

$$RL = \frac{1}{1 + C_o \cdot b}$$

$RL > 1$ absorbția este nefavorabilă

$RL = 1$ absorbția este liniară

$0 < RL < 1$ absorbția este favorabilă

$RL = 0$ absorbția este ireversibilă

Variația energiei libere Gibbs ΔG^0 (KJ/mol) este un parametru termodinamic al procesului de adsorbție și poate fi evaluat în baza constantei b a izotermei lui Langmuir (Yousef et al., 2011):

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln b$$

unde:

R= constanta universală a gazelor $8.31 \frac{J}{mol \cdot K}$

T = temperatura (grade Kelvin)

Variațiile entalpiei ΔH^0 (KJ/mol) și entropiei ΔS^0 (KJ/mol·K) pe parcursul procesului de adsorbție pot fi determinate din ordonata la origine și din panta variației liniare ΔG^0 versus T:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

Cunoscând valorile constantei b a izotermei lui Langmuir corespunzătoare unui număr de două temperaturi de realizare a procesului de adsorbție (T_1 și T_2) se pot calcula variațiile entalpiei ΔH^0 (KJ/mol) și entropiei ΔS^0 (KJ/mol·K) în baza relațiilor:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T_1 \cdot \ln b_1 = -R \cdot T_2 \cdot \ln b_2$$

$$\Delta H^0 = -R \left(\frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{b_1}{b_2}$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}$$

Aceste mărimi oferă informații asupra procesului de adsorbție:

i) $\Delta G^0 < 0$ arată caracterul spontan al procesului de adsorbție. Cu cât ΔG^0 este mai mică, cu atât procesul de adsorbție decurge mai ușor

ii) $\Delta H^0 > 0$ arată faptul că procesul de adsorbție este endoterm, decurge cu adsorbție de căldură (Murgulescu et al., 1981)

iii) valorile negative ale ΔH^0 arată natura exotermă a procesului și consideră posibilitatea de fixare a adsorbatului pe suprafața adsorbantului prin forțe puternice (Gupta et al., 1999)

iv) în cazul proceselor de chemisorbție (adsorbție chimică) ΔH^0 ia valori pe domeniul 40 – 120 KJ/mol (Alkan et al., 2004)

v) $\Delta S^0 > 0$ arată afinitatea materialului adsorbant pentru specia adsorbită. Gradul de dezordonare a adsorbatului din soluție este diminuat prin fixarea lui pe centrul de adsorbție al adsorbantului.

Izoterma lui Langmuir consideră faptul că variația energiei libere este independentă de gradul de acoperire al suprafeței și formarea monostratului de absorbție se realizează până la atingerea saturației (Mohan și Singh, 2002).

Modelarea matematică a izotermei lui Langmuir

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “10 Izoterme de absorbție” în worksheetul “1 Langmuir”.

În figura 10.1.1. se prezintă alura izotermei lui Langmuir pentru cazul particular $b=0.5$ L/mol și $q_m=5.5$ mol/kg.

În figura 10.1.2. se prezintă modul de variație a izotermei la modificarea constantei b pe domeniul [0.1-1.2 L/mol], considerând menținerea constantă a capacității maxime de absorbție $q_m=10$ mol/kg iar în figura nr. 10.1.3. se prezintă modul de variație a izotermei la modificarea capacității maxime de absorbție pe domeniul [4.5-10.0 mol/kg], considerând menținerea constantă $b=0.5$ L/mol.

În figurile 10.1.4. și 10.1.5. se prezintă formele liniarizate ale izotermelor Langmuir corespunzătoare (prezentate în figurile anterioare 10.1.2. și 10.1.3.).

Figura nr. 10.1.1. Izoterma lui Langmuir
($q_m=5.5$ mol/Kg; $b=0.5$ L/mol)

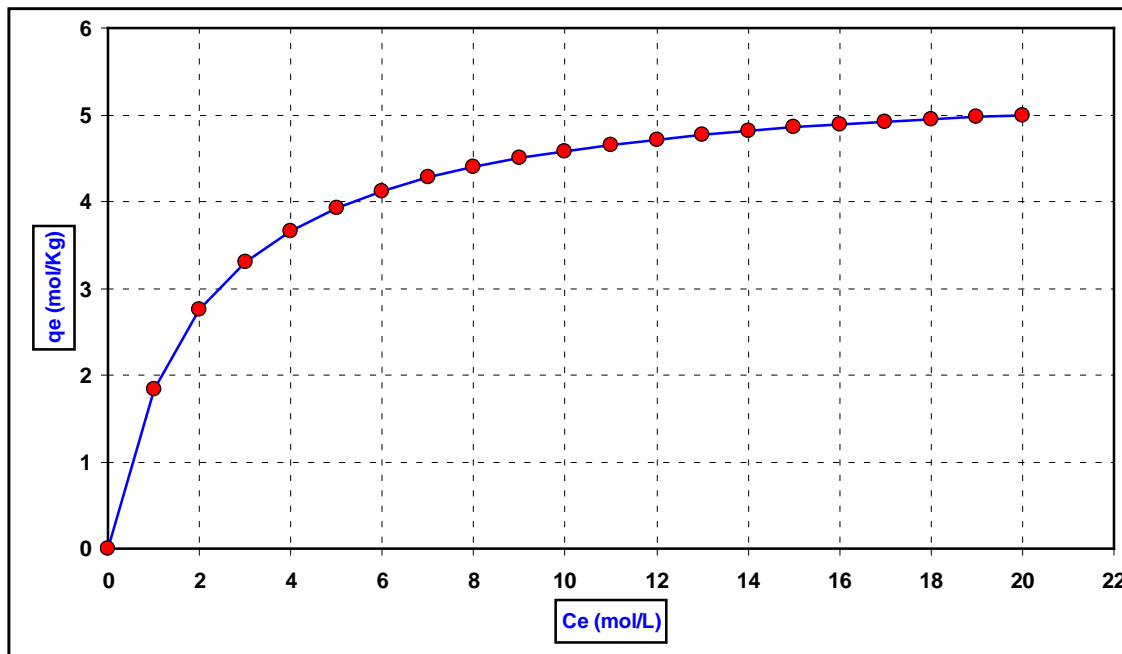


Figura nr. 10.1.2. Izoterma lui Langmuir
($q_m=10 \text{ mol/Kg}$; $b \in [0.1-1.2 \text{ L/mol}]$)

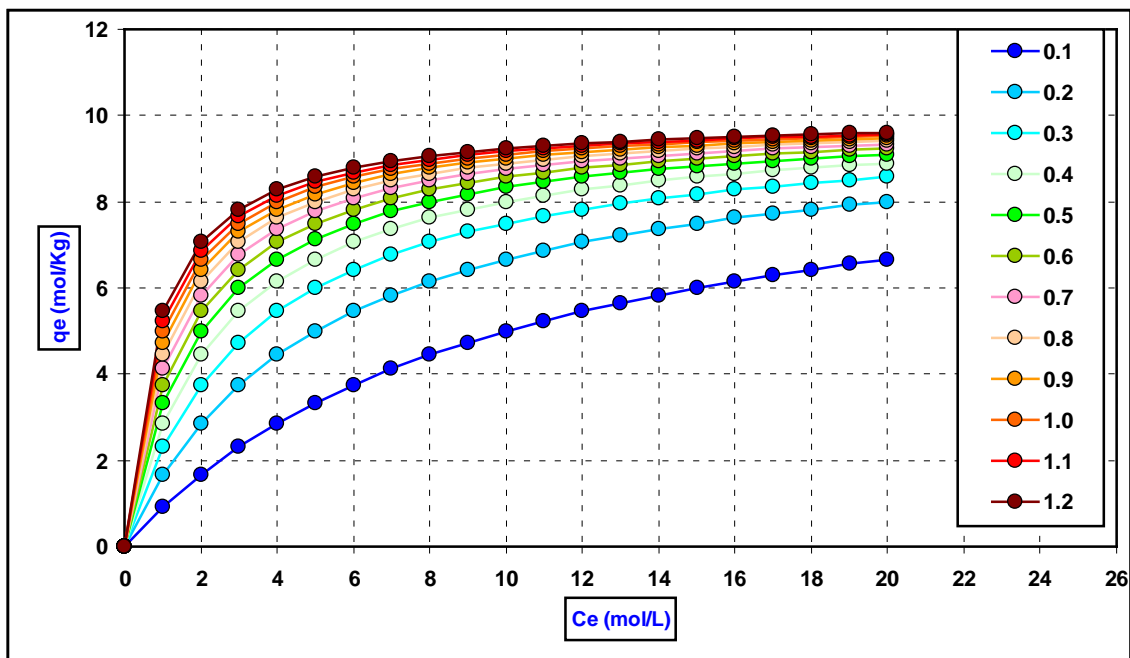


Figura nr. 10.1.3. Izoterma lui Langmuir
($q_m \in [4.5-10.5 \text{ mol/Kg}]$; $b=0.5 \text{ L/mol}$)

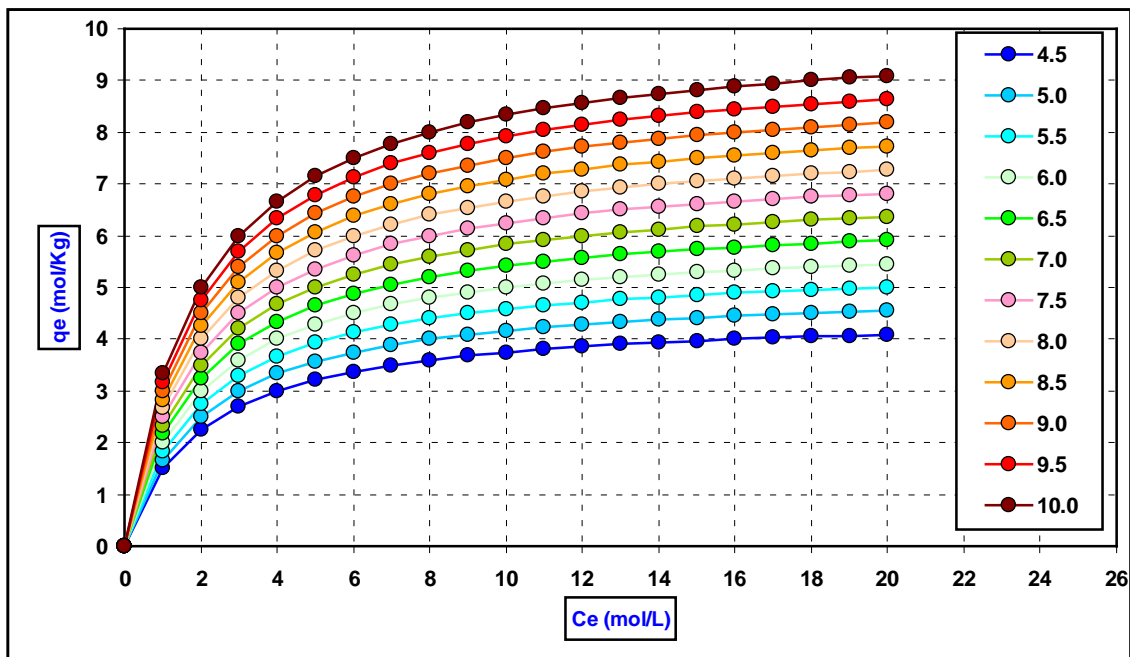


Figura nr. 10.1.4. Formele liniarizate ale izotermei lui Langmuir
($q_m=10 \text{ mol/Kg}$; $b \in [0.1-1.2 \text{ L/mol}]$)

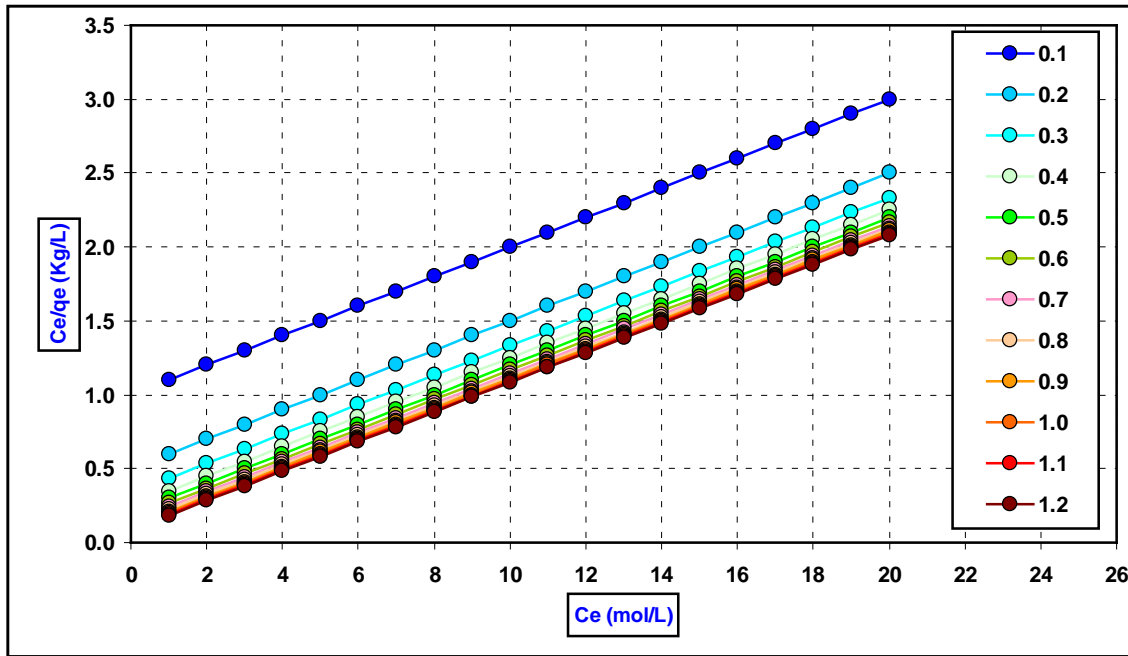
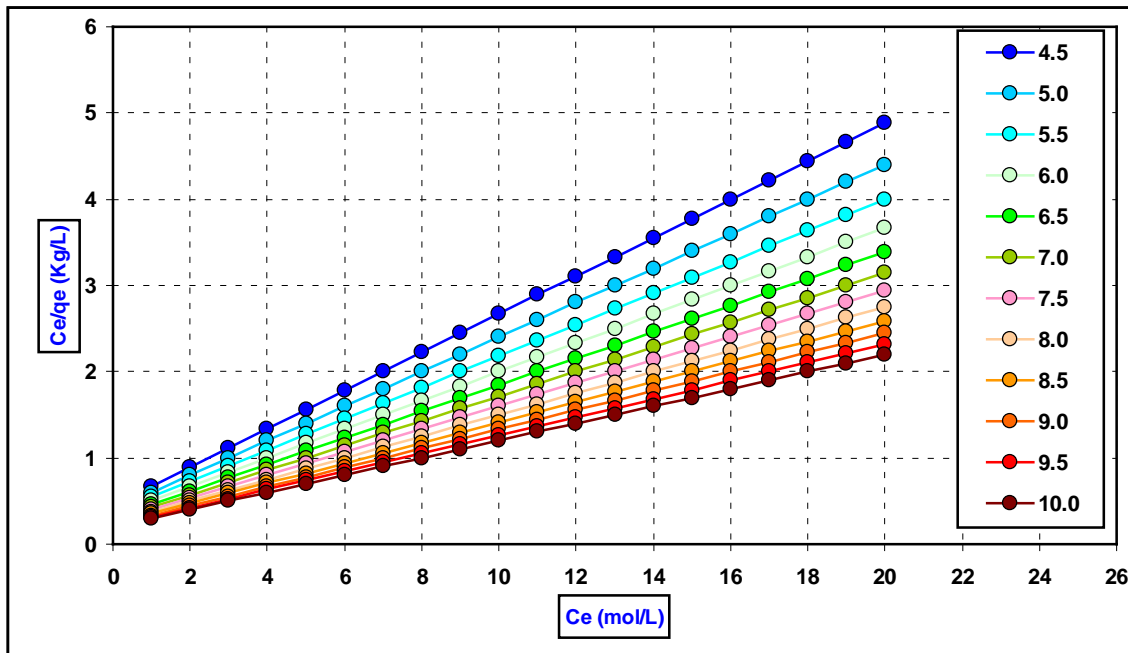


Figura nr. 10.1.5. Formele liniarizate ale izotermei lui Langmuir
($q_m \in [4.5-10.5 \text{ mol/Kg}]$; $b=0.5 \text{ L/mol}$)



Se evidențiază faptul că în condițiile menținerii constante a capacității maxime de absorbție și variației valorii constantei b , conform ecuației liniarizate a izotermei lui Langmuir, se obțin drepte paralele cu aceeași pantă (dar cu ordonate la origine diferite cauzate de variația parametrului b).

În condițiile menținerii constante a valorii constantei b și variației valorii capacității maxime de absorbție, conform ecuației liniarizate a izotermei lui Langmuir, se obține un mănunchi de drepte cu pante și ordonate la origine diferite.

10.2. Izoterma lui Freundlich

Ecuația **Freundlich** este folosită pentru a descrie absorbția reversibilă în sisteme heterogene și nu se limitează la formarea de monostraturi. În timp ce izoterma lui Langmuir consideră absorbția pe un monostrat până la atingerea saturației, izoterma lui Freundlich nu consideră atingerea saturației; din punct de vedere matematic acoperirea suprafeței este nelimitată. Este una dintre cele mai utilizate descrieri matematice, de obicei se potrivește cu datele experimentale pe o gamă largă de concentrații. În general fiteaza mai bine datele experimentale, comparativ cu izoterma lui Langmuir, mai ales în condițiile în care se înregistrează o modificare a mecanismului de absorbție la modificarea concentrației absorbatului. Izoterma lui Freundlich consideră că energia de absorbție scade exponențial pe parcursul procesului (**Freundlich, 1906**).

Aceasta izotermă se bazează pe suprafețele heterogene de absorbție, distribuția exponențială a centrilor activi și a energiilor acestora și este dată de relația:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

unde:

K_F (mol/kg) = este o constantă (capacitatea relativă de absorbție) corelată cu capacitatea de absorbție
 n = este o constantă corelată cu intensitatea absorbției (implicit cu variația energiei libere Gibbs)

Forma liniarizată a izotermei lui Freundlich este dată de relația:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e$$

Constantele n și K_F pot fi obținute din panta și ordonata la origine a variației $\log(q_e)$ versus $\log(C_e)$. Variația energiei libere ΔG^0 (KJ/mol) în cazul procesului de absorbție poate fi calculat în baza constantei n a izotermei lui Freundlich (**Wang et al., 2007**):

$$\Delta G^0 = -n \cdot R \cdot T$$

Modelarea matematică a izotermei lui Freundlich

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “10 Izoterme de absorbție” în worksheetul “2 Freundlich”.

În figura 10.2.1. se prezintă alura izotermei lui Freundlich pentru cazul particular $n=2$ și $K_F=0.5$ mol/kg.

În figura 10.2.2. se prezintă modul de variație a izotermei la modificarea constantei K_F pe domeniul [0.1-1.2 mol/Kg], considerând menținerea constantă $n=2$ iar în figura nr. 10.2.3. se prezintă modul de variație a izotermei la modificarea variabilei n pe domeniul [2.0-7.5], considerând menținerea constantă $K_F=0.5$ mol/Kg.

În figurile 10.2.4. și 10.2.5. se prezintă formele liniarizate ale izotermelor Freundlich corespunzătoare (prezentate în figurile anterioare 10.2.2. respectiv 10.2.3.).

Figura nr. 10.2.1. Izoterma lui Freundlich ($n=2$; $K_F=0.5$ mol/Kg)

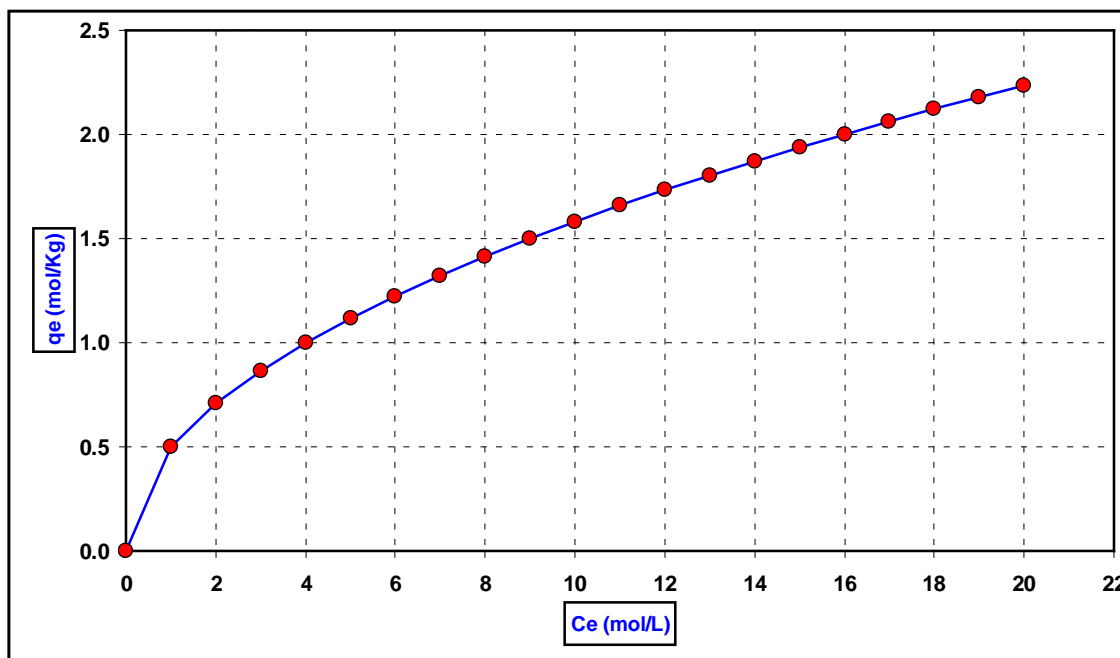


Figura nr. 10.2.2. Izoterma lui Freundlich ($n=2$; $K_F \in [0.1-1.2 \text{ mol/Kg}]$)

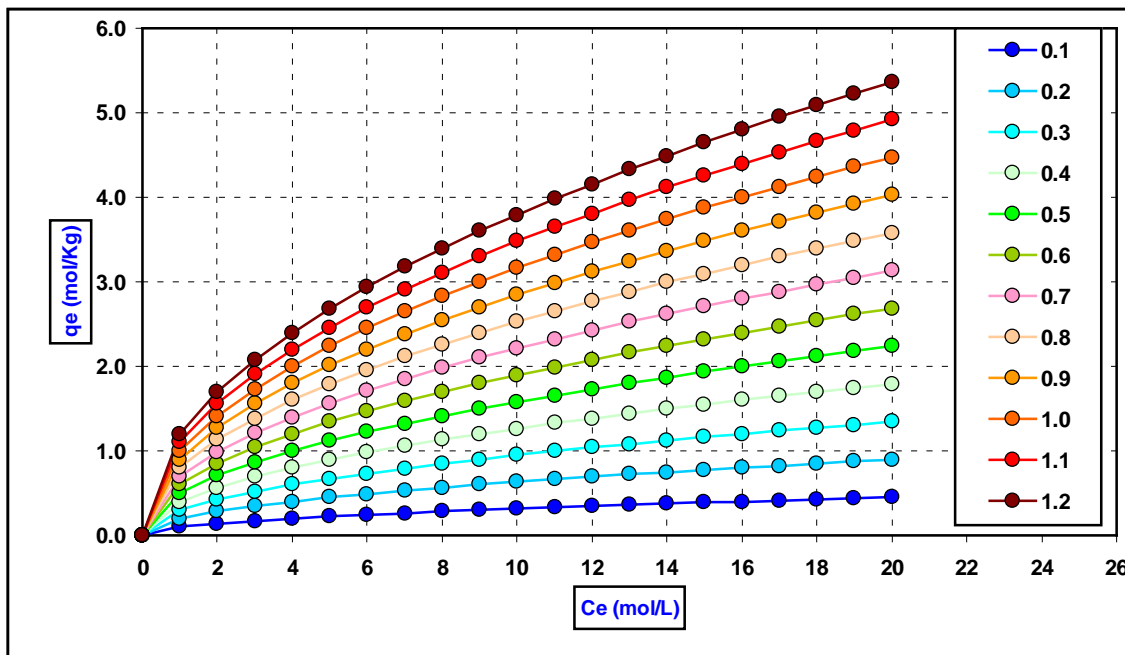


Figura nr. 10.2.3. Izoterma lui Freundlich ($n \in [2.0-7.5]$; $K_F=0.5 \text{ mol/Kg}$)

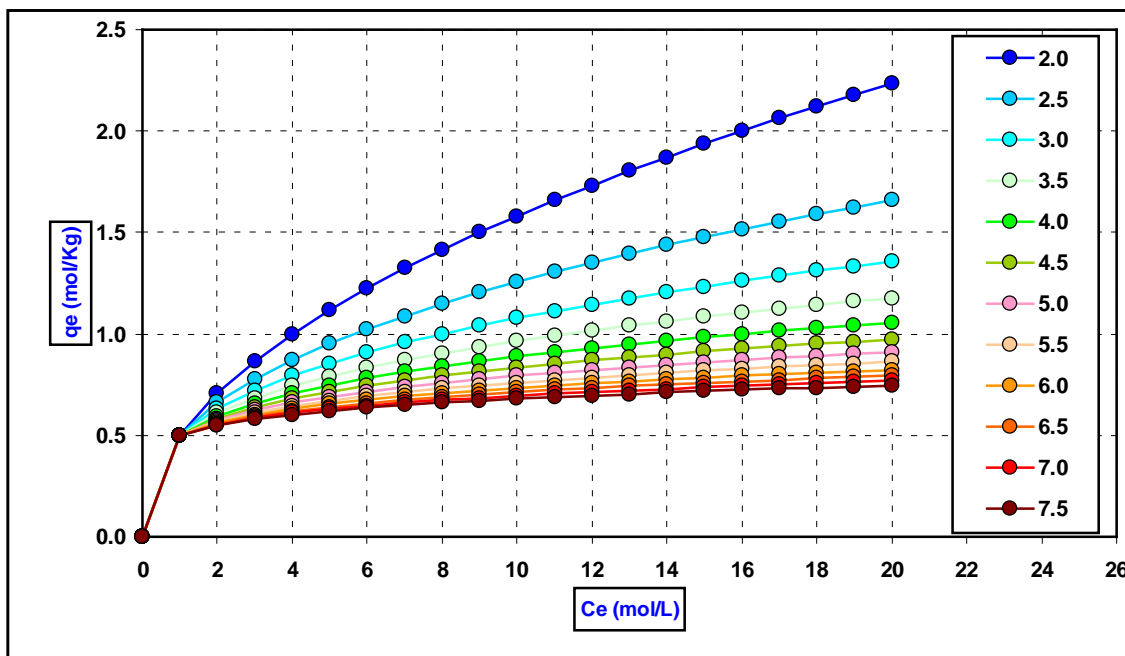
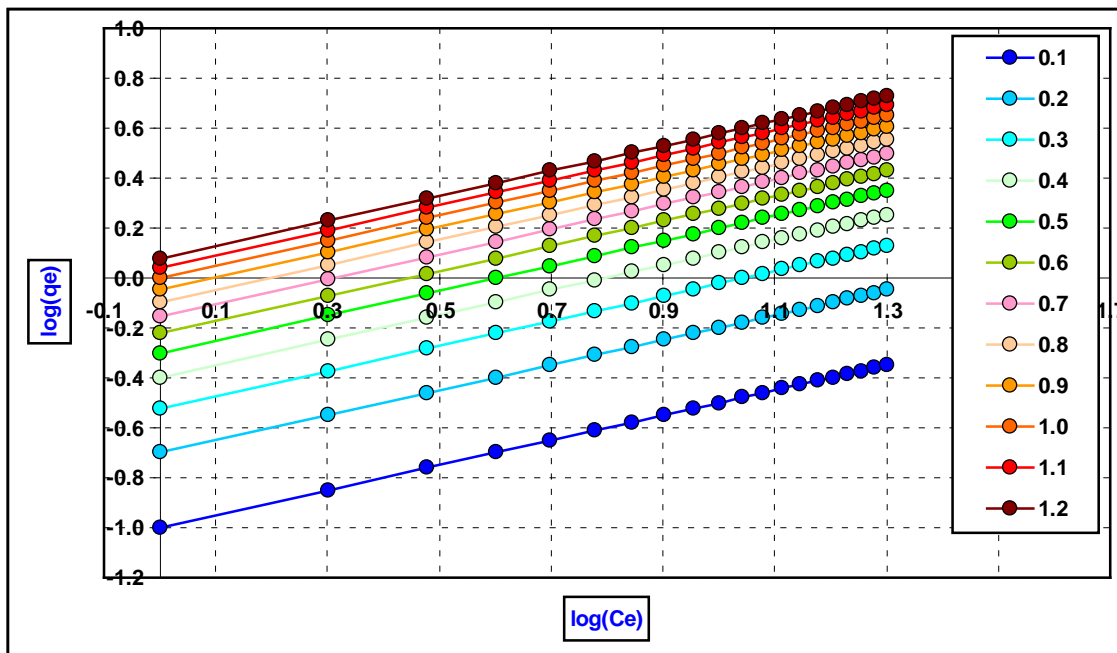
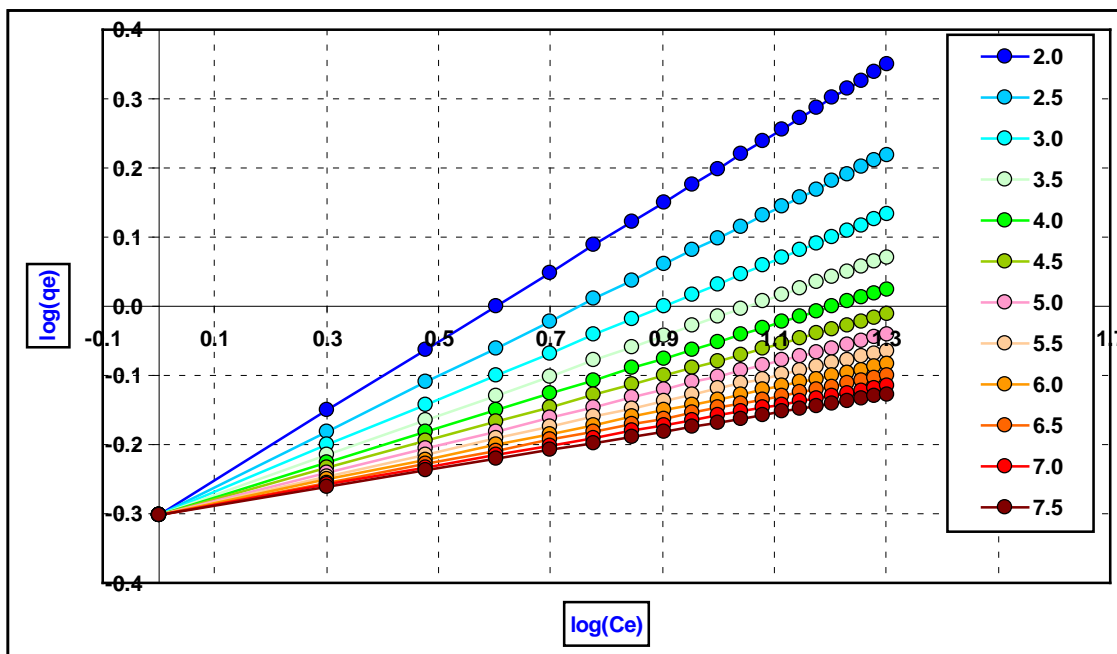


Figura nr. 10.2.4. Formele liniarizate ale izotermei lui Freundlich ($n=2$; $K_F \in [0.1-1.2 \text{ mol/Kg}]$)Figura nr. 10.2.5. Formele liniarizate ale izotermei lui Freundlich ($n \in [2.0-7.5]$; $K_F=0.5 \text{ mol/Kg}$)

Se evidențiază faptul că în condițiile menținerii constante a variabilei n , conform ecuației liniarizate a izotermei lui Freundlich, se obțin drepte paralele cu aceeași pantă. În condițiile menținerii constante a variabilei K_F și a modificării lui n se obține un buchet de drepte concurente.

10.3. Izoterma Dubinin–Radushkevich

Izoterma Dubinin–Radushkevich, bazată pe teoria potențialului Polany, permite evaluarea naturii procesului de absorbție (Dubinin și Radushkevich, 1947; Dubinin, 1960). Modelul consideră heterogenitatea energiei suprafeței de absorbție și poate fi scrisă în forma liniarizată sub forma relației:

$$\ln q_e = \ln X_m + \beta \cdot F^2$$

$$F = R \cdot T \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

Constantele β și X_m se obțin din panta și ordonata la origine a variației liniare $\ln(q_e)$ versus F^2 :

$$y = A + B \cdot x$$

$$y = \ln q_e$$

$$x = F^2$$

$$A = \ln X_m$$

$$B = \beta$$

În baza coeficienților modelului se determină constantele izotermei Dubinin–Radushkevich:

$$X_m = \exp A$$

$$\beta = B$$

unde:

X_m = capacitatea maximă de absorbție (mol/kg)

β = o constantă (mol²/KJ²) corelată cu energia procesului de absorbție

F = potențialul Polanyi

R = constanta universală a gazelor KJ/(mol K)

T = temperatura absolută (grade Kelvin)

Energia de absorbție poate fi definită ca energia liberă necesară pentru a transfera 1 mol de absorbat din masa externă a soluției până la suprafața absorbantului (Gunay et al., 2007). Valoarea energiei de absorbție E_s (KJ/mol) poate fi calculată cu următoarea relație:

$$E_s = \frac{1}{\sqrt{-2 \cdot \beta}}$$

Dacă valoarea lui E_s este între 8 și 16 KJ/mol, procesul de absorbție se realizează prin schimb ionic, dacă valoarea lui E_s este mai mică decât 8 KJ/mol, procesul de absorbție este de natură fizică (Helfferich, 1962).

Modelarea matematică a izotermei lui Dubinin–Radushkevich

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “10 Izoterme de absorbție” în worksheetul “3 Dubinin-Radushkevich”.

În figura 10.3.1. se prezintă alura izotermei lui Dubinin–Radushkevich pentru cazul particular $X_m=2$ mol/Kg și $\beta=-2\cdot 10^{-6}$ mol²/KJ².

În figura 10.3.2. se prezintă modul de variație a izotermei la modificarea constantei β pe domeniul $[-1,-12$ mol²/KJ²], considerând menținerea constantă $X_m=0.5$ mol/Kg iar în figura nr. 10.3.3. se prezintă modul de variație a izotermei la modificarea capacității maxime de absorbție X_m pe domeniul $[1-12$ mol/Kg], considerând menținerea constanta a lui $\beta=-2\cdot 10^{-6}$ mol²/KJ².

Figura nr. 10.3.1. Izoterma lui Dubinin–Radushkevich ($\beta=-2\cdot 10^{-6}$ mol²/KJ²; $X_M=2$ mol/Kg)

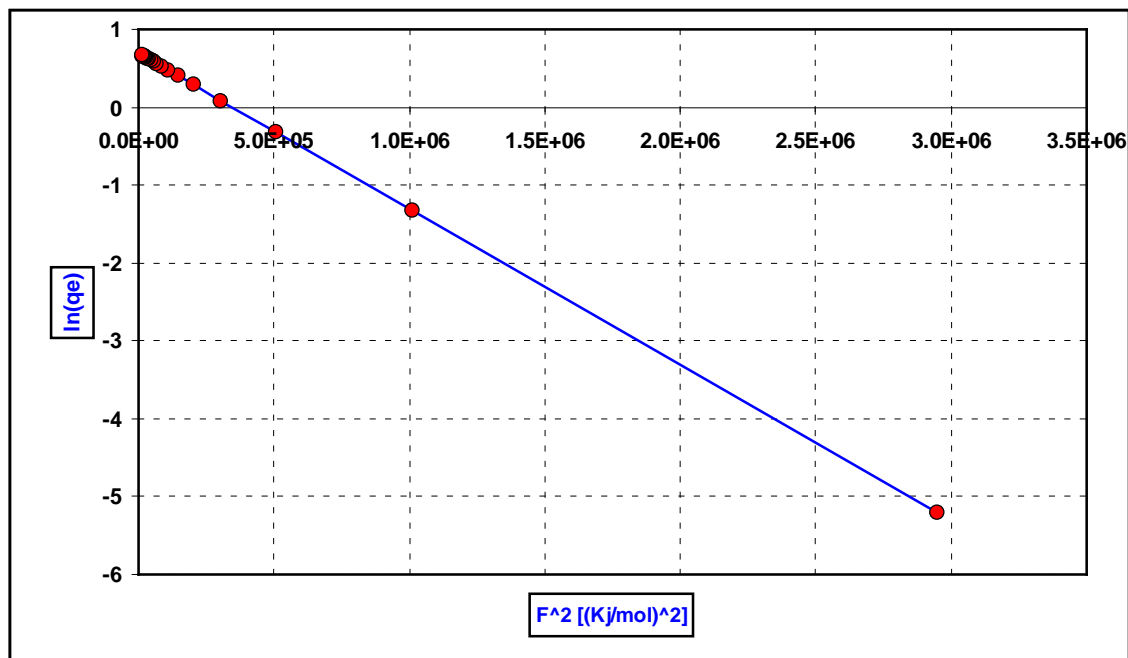


Figura nr. 10.3.2. Izoterma lui Dubinin–Radushkevich ($X_m=0.5 \text{ mol/Kg}$; $\beta \in [-1, -12 \text{ mol}^2/\text{KJ}^2]$)

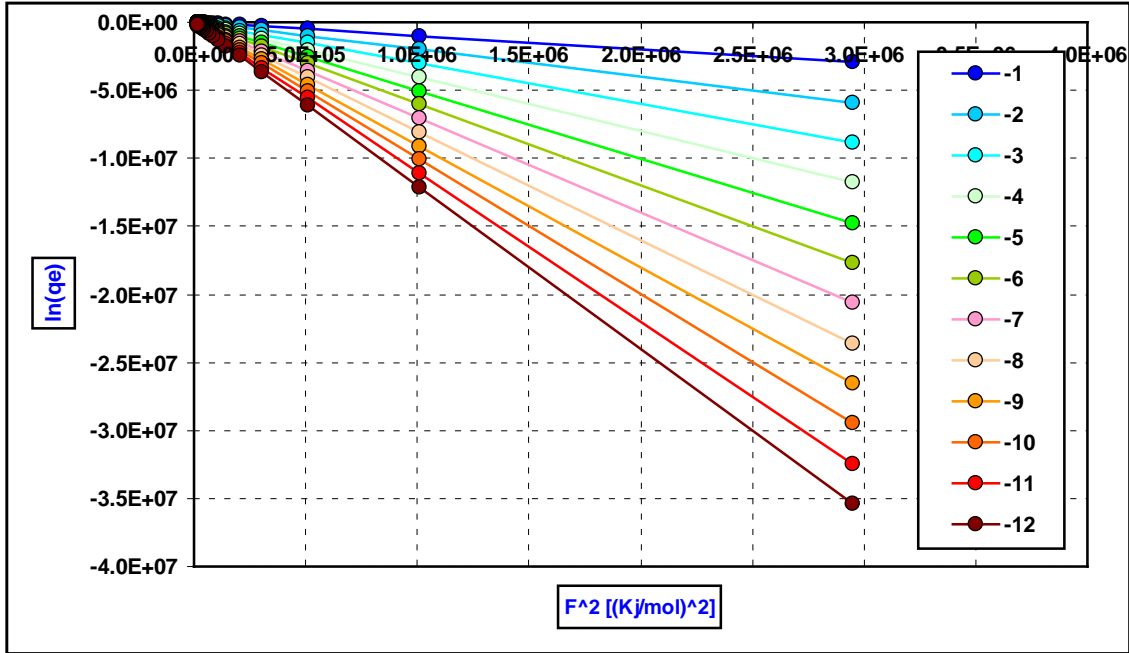
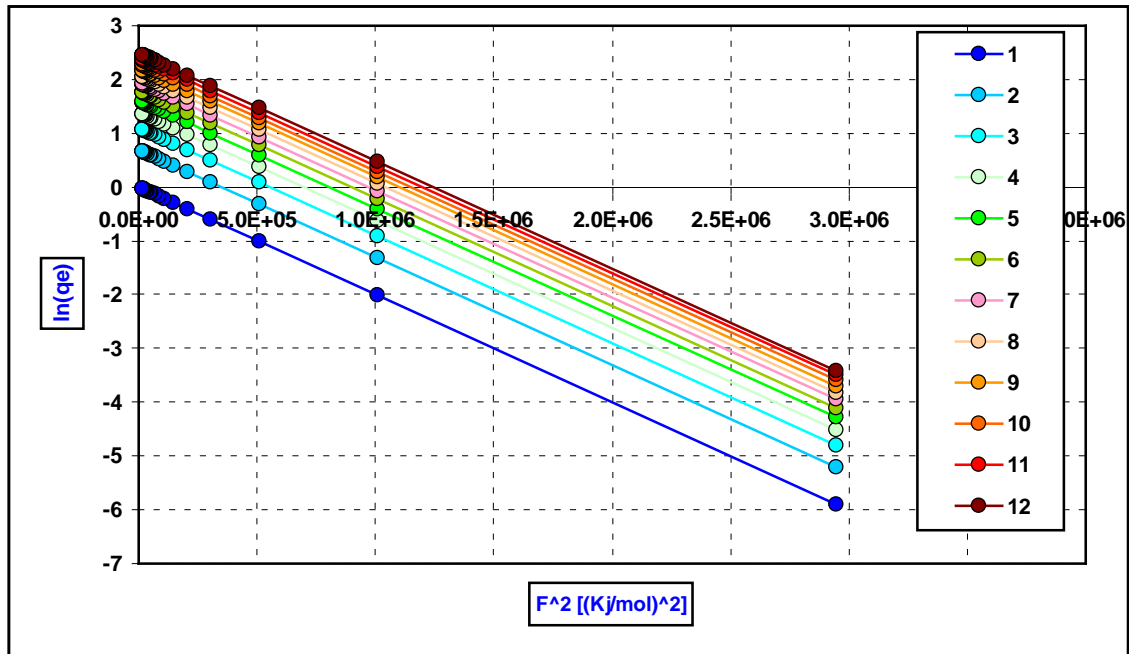


Figura nr. 10.3.3. Izoterma lui Dubinin–Radushkevich ($\beta=-2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{KJ}^2$; $X_M \in [1-12 \text{ mol/Kg}]$)



10.4. Izoterma lui Temkin

Izoterma **Temkin** presupune ca variația căldurii de absorbție este liniară, iar absorbția este caracterizată printr-o distribuție uniformă a energiilor de legare. Izoterma este reprezentată de următoarea relație (**Temkin și Pyzhev, 1940**):

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b_t} \cdot \log(K_t \cdot C_e)$$

unde:

K_t = constanta de echilibru (L/mol)

b_t = constantă corelată cu căldura de absorbție (J/mol)

R = constanta universală a gazelor ideale (KJ/K mol)

T = temperatura absolută (K)

Forma liniarizată a izotermei lui Temkin este dată de relația:

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b_t} \log K_t + \frac{R \cdot T}{b_t} \cdot \log C_e$$

Constantele b_t și K_t se obțin din panta și ordonata la origine a variației liniare q_e versus $\ln(C_e)$.

Modelarea matematică a izotermei lui Temkin

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea "10 Izoterme de absorbție" în worksheetul "4 Temkin".

În figura 10.4.1. se prezintă alura izotermei lui Temkin pentru cazul particular $K_t=11$ L/mol și $b_t=0.5$ J/mol. În figura 10.4.2. se prezintă modul de variație a izotermei la modificarea constantei b_t pe domeniul [0.1-1.2 J/mol], considerând menținerea constantă $K_t=5$ L/mol iar în figura nr. 10.4.3. se prezintă modul de variație a izotermei la modificarea variabilei K_t pe domeniul [1-12 L/mol], considerând menținerea constantă $b_t=0.5$ J/mol.

Figura nr. 10.4.1. Izoterma lui Temkin ($K_t=11$ L/mol; $b_t=0.5$ J/mol)

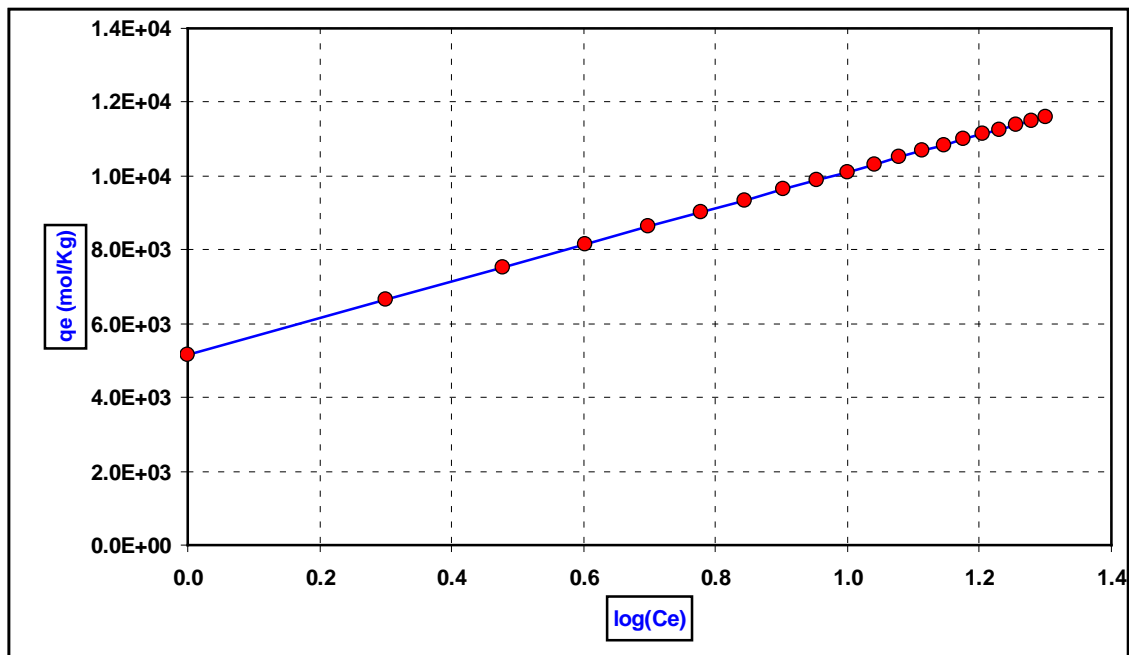


Figura nr. 10.4.2. Izoterma lui Temkin ($K_t=5$ L/mol; $b_t \in [0.1-1.2$ J/mol])

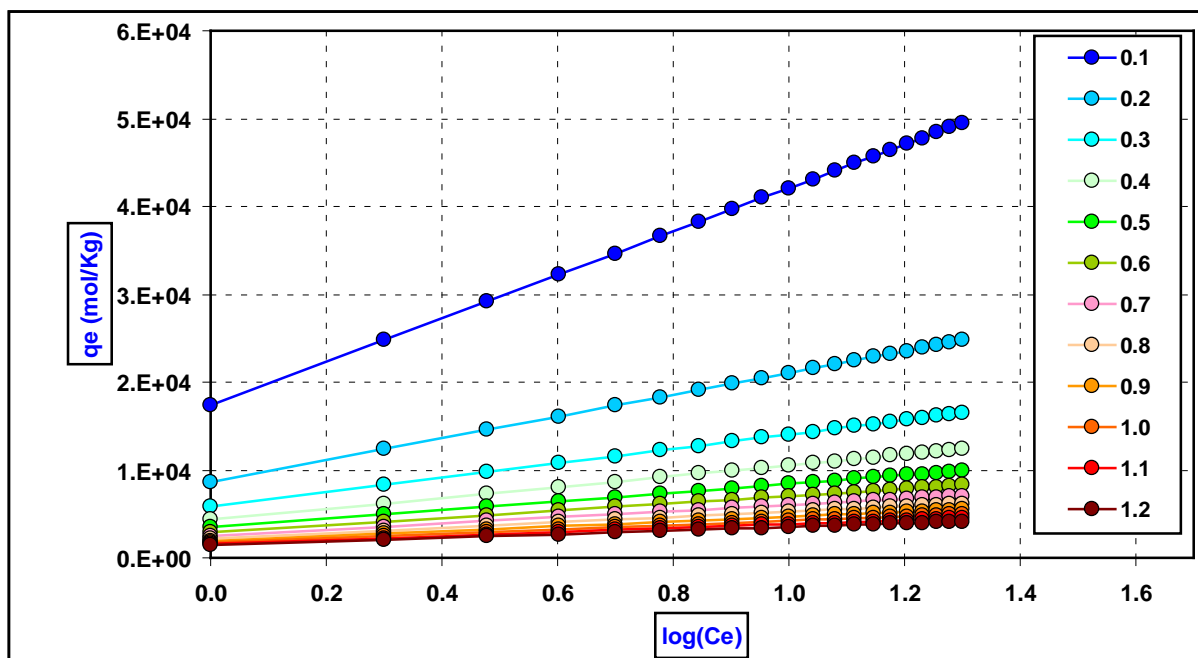
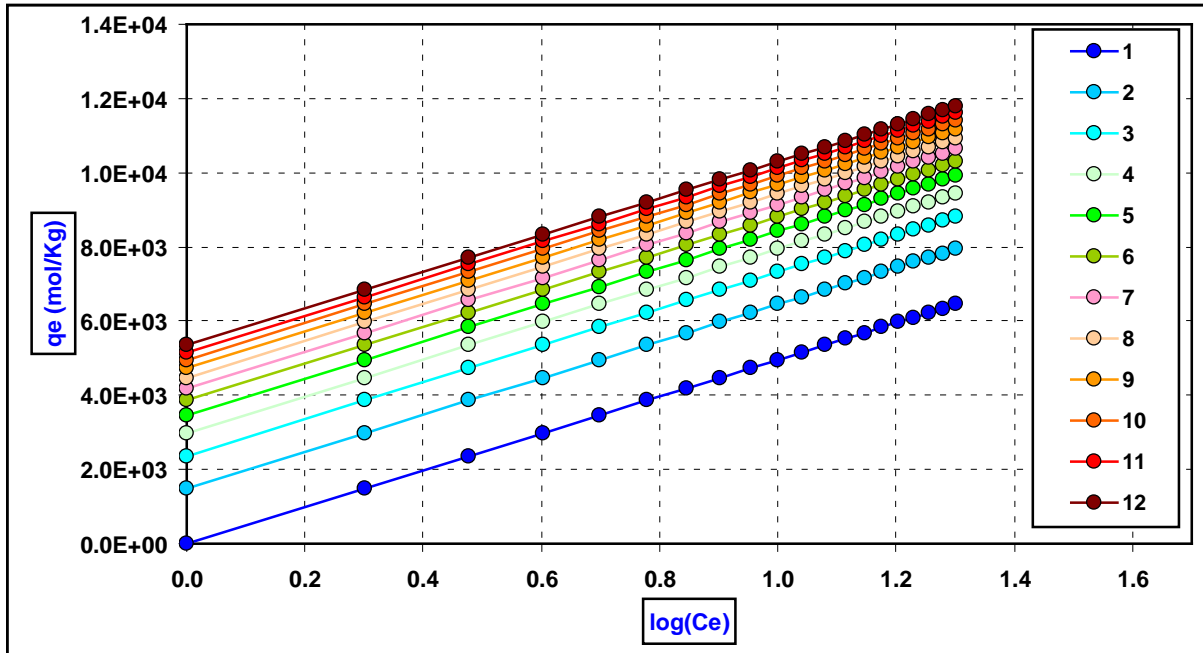


Figura nr. 10.4.3. Izoterma lui Temkin ($b_t=0.5 \text{ J/mol}$; $K_t \in [1-12 \text{ L/mol}]$)

10.5. Izoterma BET

Izoterma **Brunauer-Emmett-Teller (BET)** are la bază considerentele izotermei lui Langmuir și pornește de la ideea că procesul de absorbție se poate realiza în mai multe straturi. Distribuția centrilor pe care s-a realizat absorbția este complet dezordonată. Formarea straturilor multiple începe înainte de completarea totală a primului strat. Cu excepția primului strat, energia de absorbție este egală pentru toate straturile. Datorită faptului că izoterma are la baza considerentele izotermei lui **Langmuir**, aceasta se poate deduce ca un caz particular al izotermei BET.

Izoterma BET este reprezentată de relația:

$$q = q_m \cdot C \cdot \frac{c_e}{(1 - c_e) \cdot [1 + (C - 1) \cdot c_e]}$$

în care:

q = cantitatea absorbită în condiții de echilibru (mol/kg)

C_e = concentrația absorbatului la echilibru (mol/L)

q_m = capacitatea maximă de absorbție monostrat (mol/kg)

C = o constantă corelată cu energia procesului de absorbție

Izoterma BET se aplică în general în cazul absorbantilor macroporoși cu diametrele porilor mai mari decât 200 Å. În cazul în care se consideră procesul de absorbție al gazelor pe materiale solide, energia de absorbție este egală cu caldura molară de vaporizare a gazului iar rapoartele coeficienților de evaporare și condensare sunt egale pentru toate straturile de absorbție cu excepția primului strat.

La atingerea presiunii de saturație a absorbției, aceasta se reduce la condensarea gazului și la formarea lichidului într-un număr infinit de straturi (Atkins, 1996).

În cazul procesului de absorbție a metalelor grele pe zeoliți, la valori ridicate ale pH-ului mediului de absorbție este posibilă absorbția unor hidro-complecși ai acestor metale sau precipitarea lor sub formă de hidroxizi în interiorul porilor. Acești compuși sunt capabili de absorbții suplimentare, în acest mod procesul global de absorbție al metalelor grele pe zeoliti poate fi considerat de tip multistrat cu descrierea mecanismului prin izoterma BET.

Forma liniarizată a izotermei BET este dată de relația:

$$\frac{1}{q(1-C_e)} = \frac{1}{C_e \cdot q_m \cdot C} + \frac{C-1}{q_m \cdot C}$$

$$y = a + b \cdot x$$

$$y = \frac{1}{q(1-C_e)} \quad x = \frac{1}{C_e} \quad A = \frac{C-1}{q_m \cdot C} \quad B = \frac{1}{q_m \cdot C}$$

În baza coeficienților modelului de regresie liniară se determină parametrii izotermei BET:

$$C = \frac{A}{B} + 1$$

$$q_m = \frac{1}{C \cdot B}$$

Modelarea matematică a izotermei BET

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “10 Izoterme de absorbție” în worksheetul “5 BET”.

În figura 10.5.1. se prezintă alura izotermei BET pentru cazul particular $q_m=6$ mol/Kg și $C=25$.

În figura 10.5.2. se prezintă modul de variație a izotermei la modificarea constantei C pe domeniul [5-60], considerând menținerea constantă $q_m=1$ mol/Kg, iar în figura nr. 10.5.3. se prezintă modul de variație a izotermei la modificarea variabilei q_m pe domeniul [1-12 mol/Kg], considerând menținerea constantă $C=25$.

În figurile 10.5.4. și 10.5.5. se prezintă formele liniarizate ale izotermelor BET corespunzătoare (prezentate în figurile anterioare 10.5.2. respectiv 10.5.3.).

Figura nr. 10.5.1. Izoterma BET ($q_m=6 \text{ mol/Kg}$; $C=25$)

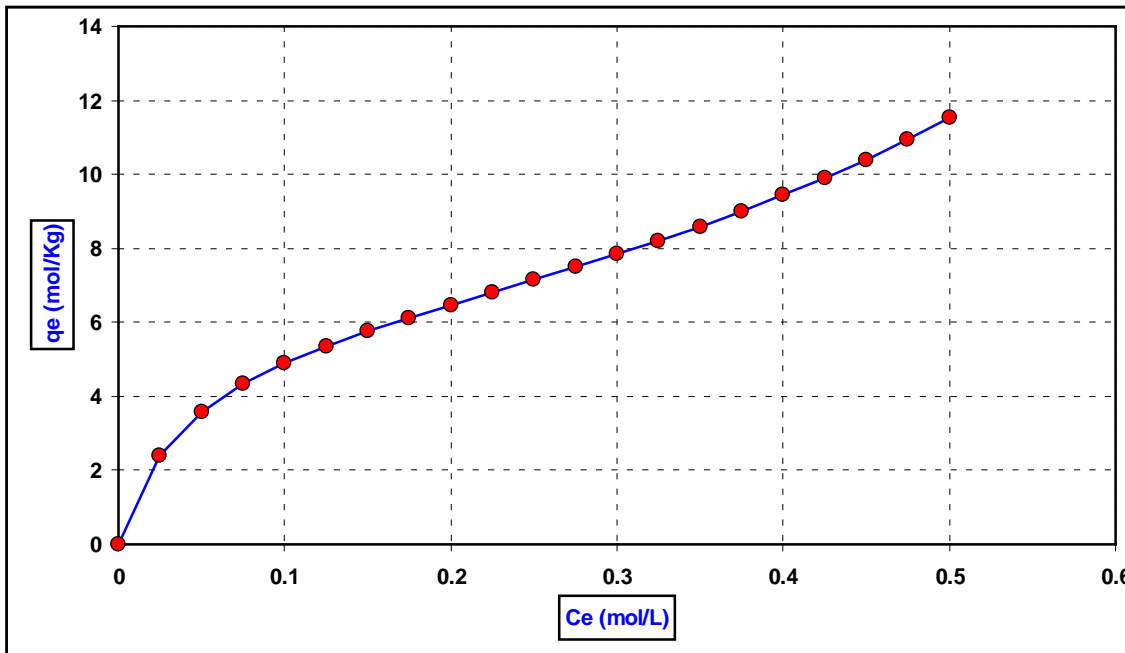


Figura nr. 10.5.2. Izoterma BET ($q_m=1 \text{ mol/Kg}$; $C \in [5-60]$)

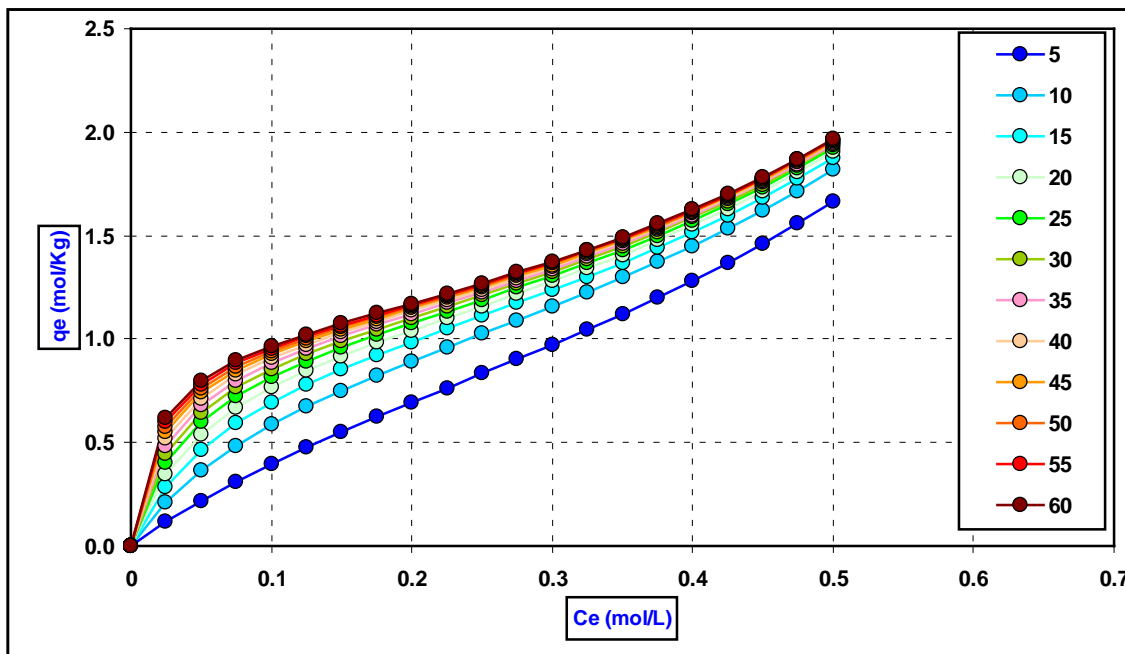


Figura nr. 10.5.3. Izoterma BET ($C=25$; $q_m \in [1-12 \text{ mol/Kg}]$)

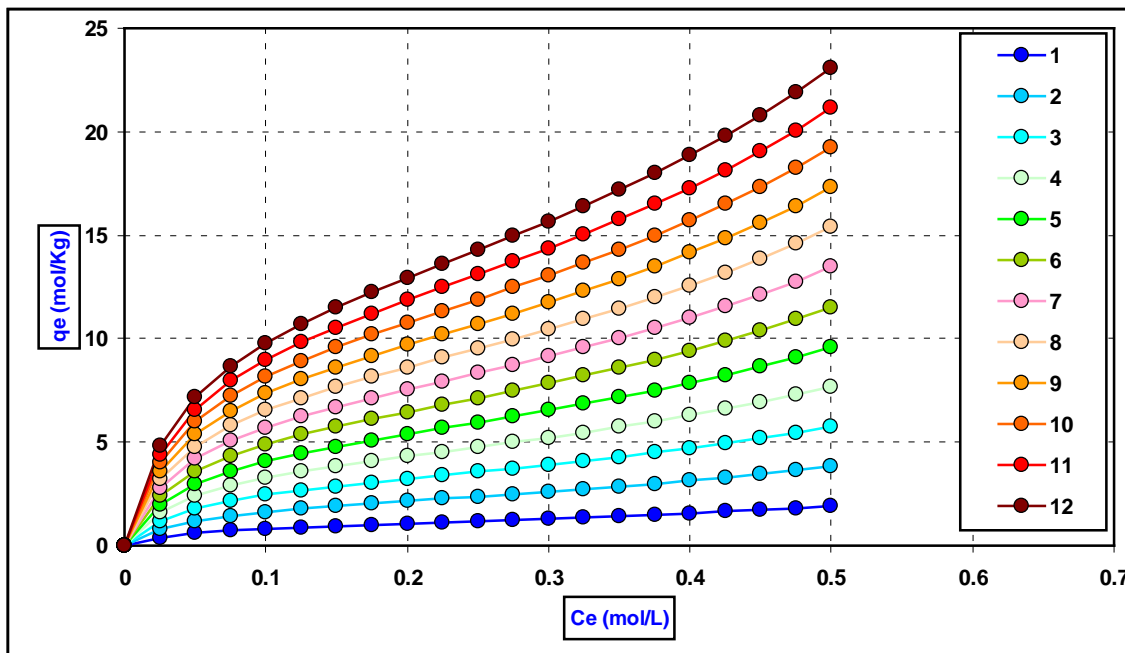


Figura nr. 10.5.4. Formele liniarizate ale izotermei BET ($q_m=1 \text{ mol/Kg}$; $C \in [5-60]$)

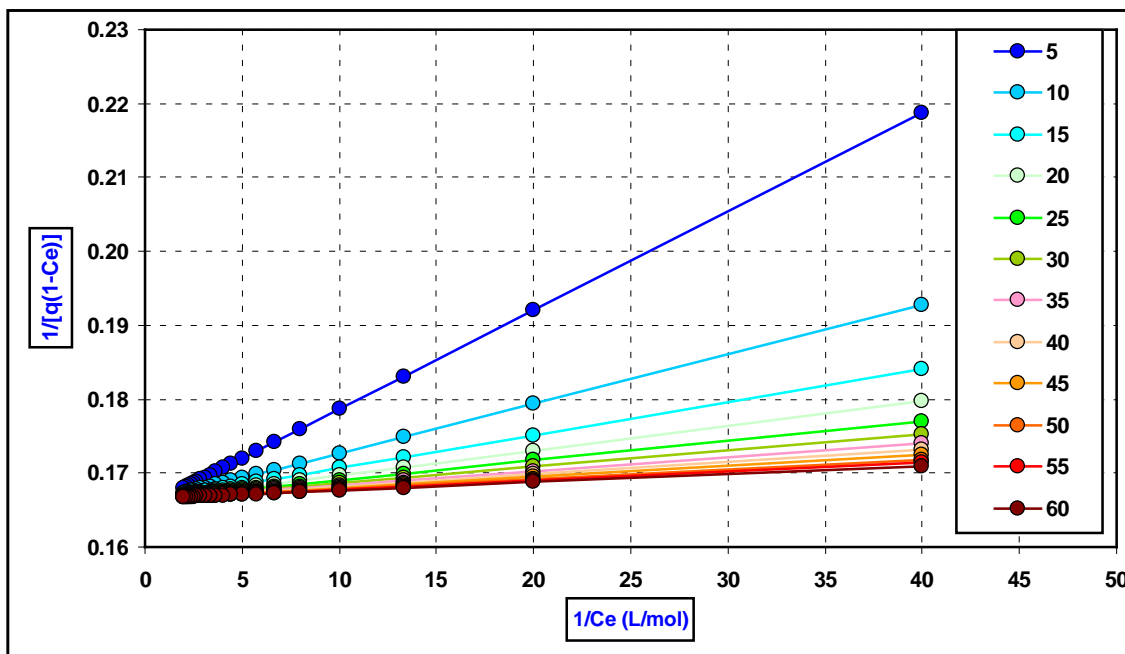
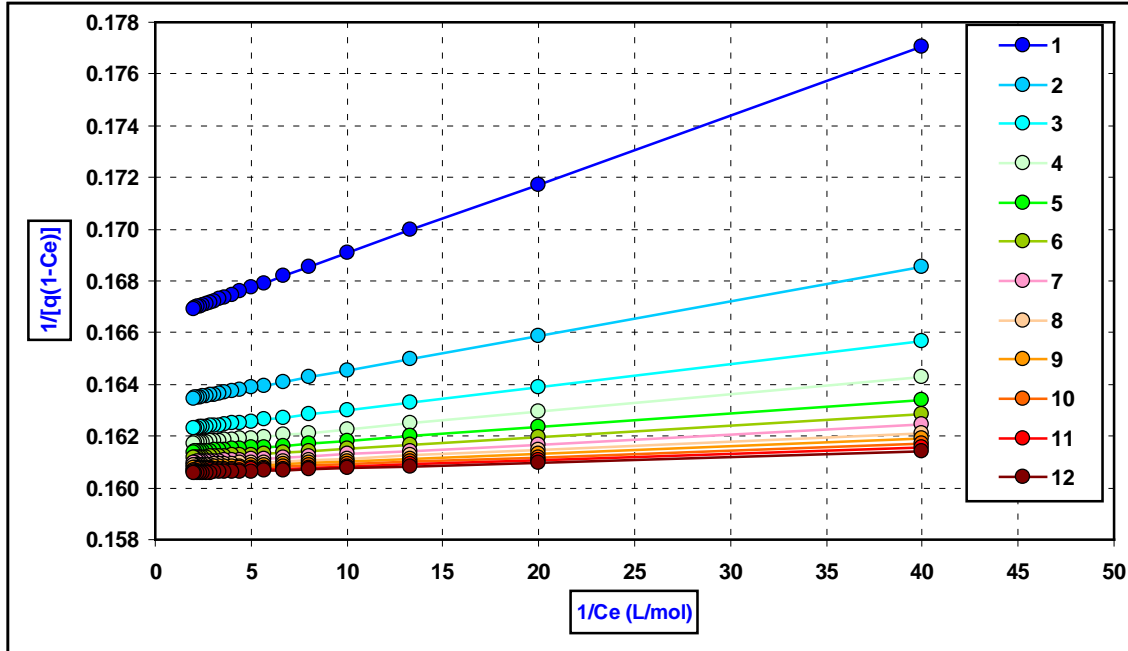


Figura nr. 10.5.5. Formele liniarizate ale izotermei BET ($C=25$; $q_m \in [1-12 \text{ mol/Kg}]$)



11. MODELAREA CINETICII DE ABSORBȚIE

Modelele cineticii de absorbție încearcă elucidarea mecanismului de absorbție în baza variațiilor concentrațiilor speciilor absorbite în timp, până la atingerea stării de echilibru (Wang și Guo, 2020).

11.1. Modelul absorbției de pseudo - ordinul unu

Modelul absorbției de pseudo - ordinul unu (modelul Lagergren, 1898) este primul model matematic utilizat în studiul cineticii proceselor de absorbție în sistemele heterogene lichid – solid. Este similar modelului cinetic în cazul reacțiilor elementare de ordinul unu și prevede că viteza procesului de absorbție este direct proporțională cu diferența dintre capacitatea de absorbție în condiții de echilibru și capacitatea de absorbție la un moment de timp t (care reprezintă forța motrice a procesului):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

în care:

q_t (mol/kg) = capacitatea de absorbție la un moment de timp t (min)

q_e (mol/kg) = capacitatea de absorbție în condiții de echilibru (stabilită la timp infinit)

k_1 (min^{-1}) = constanta de viteză

După efectuarea integrării între condițiile la limita ($t = 0$ și t , respectiv $q_t = 0$ și q_e), ecuația devine:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 \cdot t}{2.303}$$

Constantele q_e și k_1 se pot determina din ordonata la origine și din panta variației liniare $\log(q_e - q_t)$ versus t . Profilul de variație a capacității de absorbție în funcție de timp este dată de relația:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 \cdot t})$$

Modelarea matematică a cineticii de pseudo - ordinul unu

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “11 Cinetica de absorbție” în worksheetul “1 pseudo-ordinul unu”.

În figura 11.1.1. se prezintă variația capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic de pseudo – ordinul unu pentru cazul particular pentru care $q_e=11$ (mol/Kg) și $k_1=0.2$ min⁻¹.

În figura 11.1.2. se prezintă profilele de variație a capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic de pseudo – ordinul unu pentru cazul particular pentru care $q_e=10$ mol/Kg iar k_1 variază pe domeniul 0.10–0.43 min⁻¹, iar în figura 11.1.3. se prezintă formele liniarizate corespunzătoare.

În figura 11.1.4. se prezintă profilele de variație ale capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic de pseudo – ordinul unu pentru cazul particular pentru care $k_1=0.2$ min⁻¹ iar q_e variază pe domeniul 1-12 mol/Kg, iar în figura 11.1.5. se prezintă formele liniarizate corespunzătoare.

Figura nr. 11.1.1. Modelarea matematică a cineticii de pseudo – ordinul unu
(cazul particular $q_e=11$ mol/Kg și $k_1=0.2$ min⁻¹)

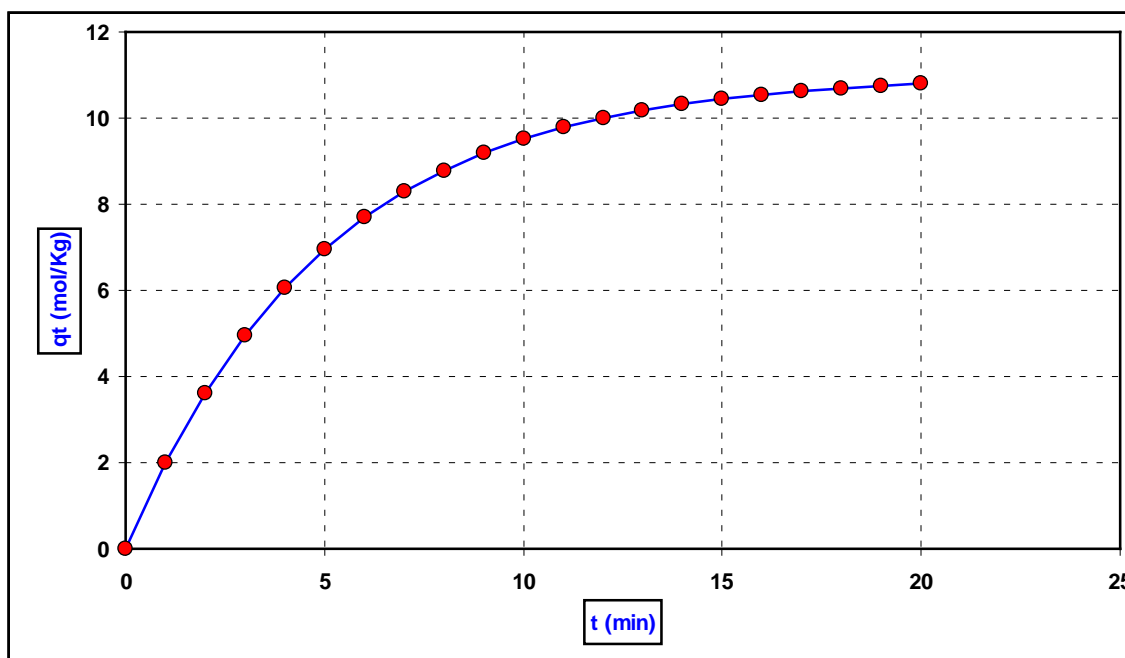


Figura nr. 11.1.2. Modelarea matematică a cineticii de pseudo – ordinul unu
(cazul particular $q_e=10 \text{ mol/Kg}$ și $k_1 \in [0.10-0.43 \text{ min}^{-1}]$)

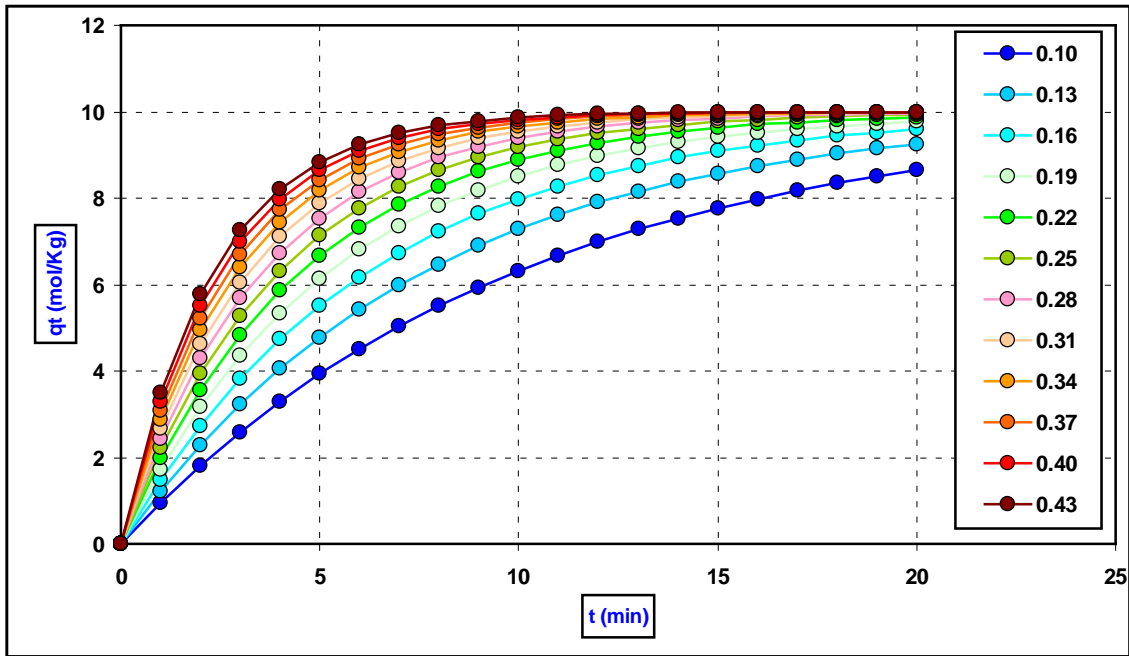


Figura nr. 11.1.3. Modelarea matematică a cineticii de pseudo – ordinul unu
(formele linearizate, cazul particular $q_e=10 \text{ mol/Kg}$ și $k_1 \in [0.10-0.43 \text{ min}^{-1}]$)

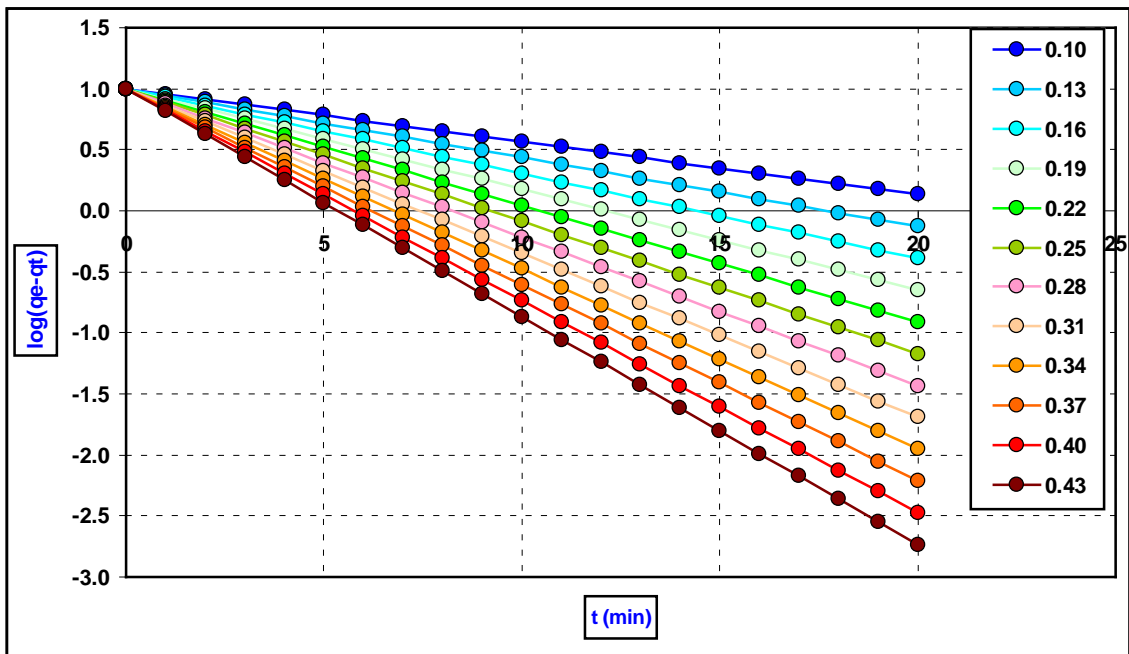


Figura nr. 11.1.4. Modelarea matematică a cineticii de pseudo – ordinul unu
(cazul particular $k_1=0.2 \text{ min}^{-1}$ și $q_e \in [1-12 \text{ mol/Kg}]$)

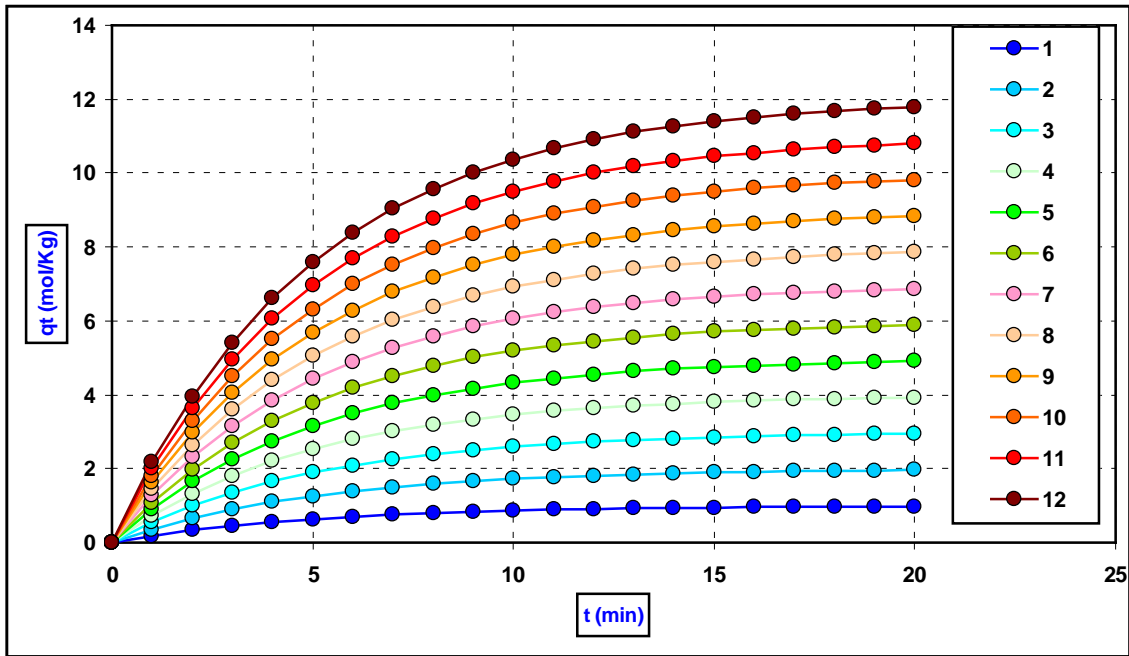
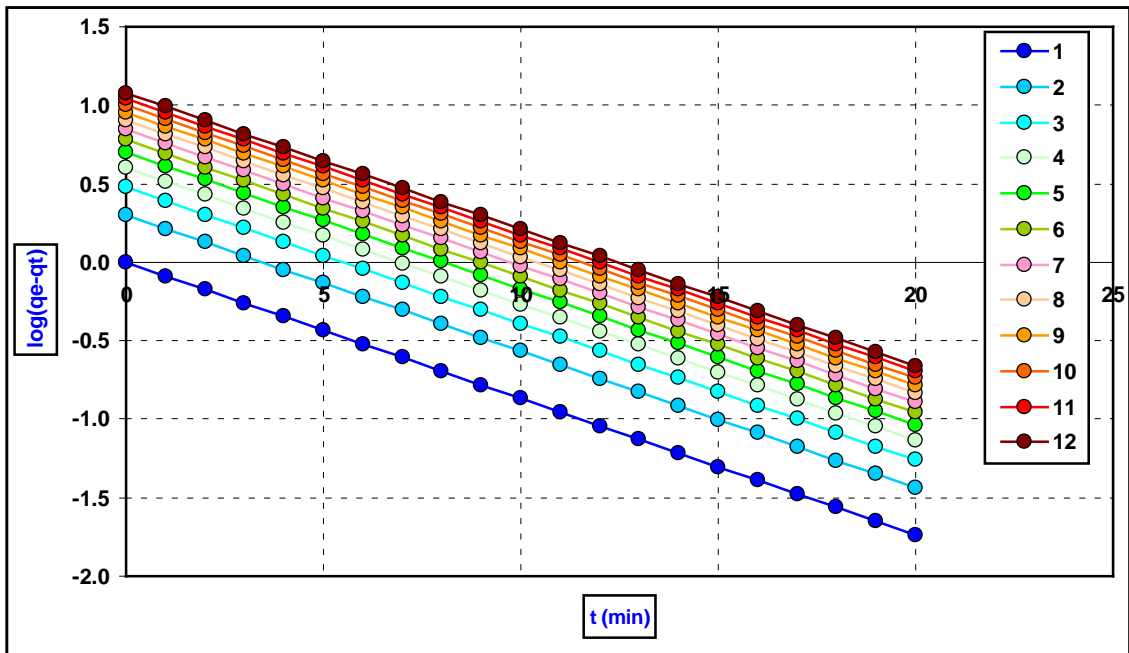


Figura nr. 11.1.5. Modelarea matematică a cineticii de pseudo – ordinul unu
(forme liniarizate, cazul particular $k_1=0.2 \text{ min}^{-1}$ și $q_e \in [1-12 \text{ mol/Kg}]$)



11.2. Modelul absorbției de pseudo - ordinul doi

Modelul absorbției de pseudo - ordinul doi (modelul Ho) este similar modelului cinetic în cazul reacțiilor elementare de ordinul doi și prevede că viteza procesului de absorbție este direct proporțională cu pătratul diferenței dintre capacitatea de absorbție în condiții de echilibru și capacitatea de absorbție la un moment de timp t (care reprezintă forța motrice a procesului). Modelul consideră interacțiuni predominant chimice între absorbat și absorbant (McKey și Ho, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

unde:

k_2 ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) = este constanta de viteză a modelului de pseudo-ordinul doi

După integrarea ecuației cinetice se ajunge la forma liniarizată:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$

Variația t/q_t versus t reprezintă o linie dreaptă dacă procesul de absorbție este redat de modelul cinetic de pseudo-ordinul doi. Parametrii modelului q_e și k_2 se pot determina din panta și ordonata la origine a variației liniare. Profilul de variație a capacității de absorbție în funcție de timp este dată de relația:

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t}$$

În baza constantei de viteză k_2 se poate determina viteza inițială a procesului de absorbție care este influențată de concentrația la echilibru a absorbatului:

$$h = k_2 \cdot q_e^2$$

unde: h = viteza inițială a procesului de absorbție $\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{min})$

Faptul că modelul de pseudo - ordinul doi fiteaza mai bine datele experimentale comparativ cu modelul cinetic de pseudo – ordinul unu, arată ca mecanismul de absorbție decurge prin reacție chimică și nu prin absorbție fizică (Rahman et al., 2010).

În baza dependenței dintre constanta k_2 și temperatură, se poate determina valoarea energiei de activare a procesului de absorbție:

$$\ln k_2 = \ln A_0 - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

Determinarea energiei de activare se face din panta variației liniare $\ln(k_2)$ versus $1/T$ (Wang et al., 2007).

Modelarea matematică a cineticii de pseudo - ordinul doi

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “11 Cinetica de absorbție” în worksheetul “2 pseudo-ordinul doi”.

În figura 11.2.1. se prezintă variația capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic de pseudo – ordinul doi pentru cazul particular pentru care $q_e=11 \text{ mol/Kg}$ și $k_2=0.05 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

În figura 11.2.2. se prezintă profilele de variație ale capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic de pseudo – ordinul doi pentru cazul particular pentru care $q_e=10 \text{ mol/Kg}$ iar k_2 variază pe domeniul $0.01\text{--}0.12 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, iar în figura 11.2.3. se prezintă formele liniarizate corespunzătoare.

În figura 11.2.4. se prezintă profilele de variație ale capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic de pseudo – ordinul doi pentru cazul particular pentru care $k_2=0.05 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ iar q_e variază pe domeniul $1\text{--}12 \text{ mol/Kg}$, iar în figura 11.2.5. se prezintă formele liniarizate corespunzătoare.

Figura nr. 11.2.1. Modelarea matematică a cineticii de pseudo – ordinul doi (cazul particular $q_e=11 \text{ mol/Kg}$ și $k_2=0.05 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

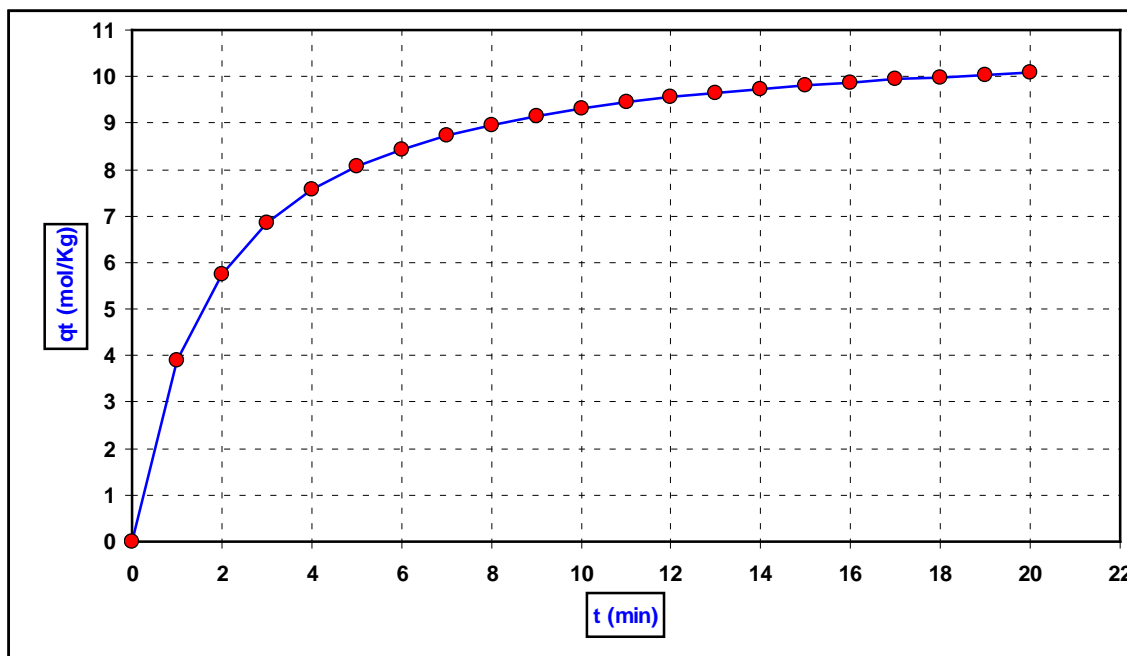


Figura nr. 11.2.2. Modelarea matematică a cineticii de pseudo – ordinul doi
(cazul particular $q_e=10 \text{ mol/Kg}$ și $k_2 \in [0.01-0.12 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$)

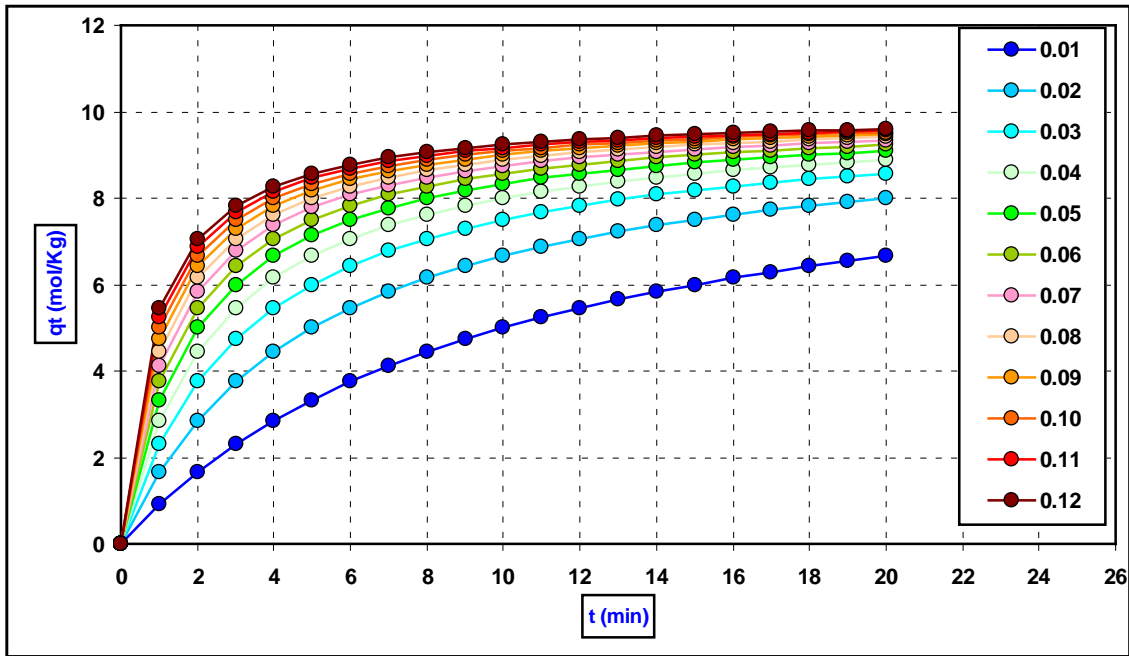


Figura nr. 11.2.3. Modelarea matematică a cineticii de pseudo – ordinul doi
(formele linearizate, cazul particular $q_e=10 \text{ mol/Kg}$ și $k_2 \in [0.01-0.12 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$)

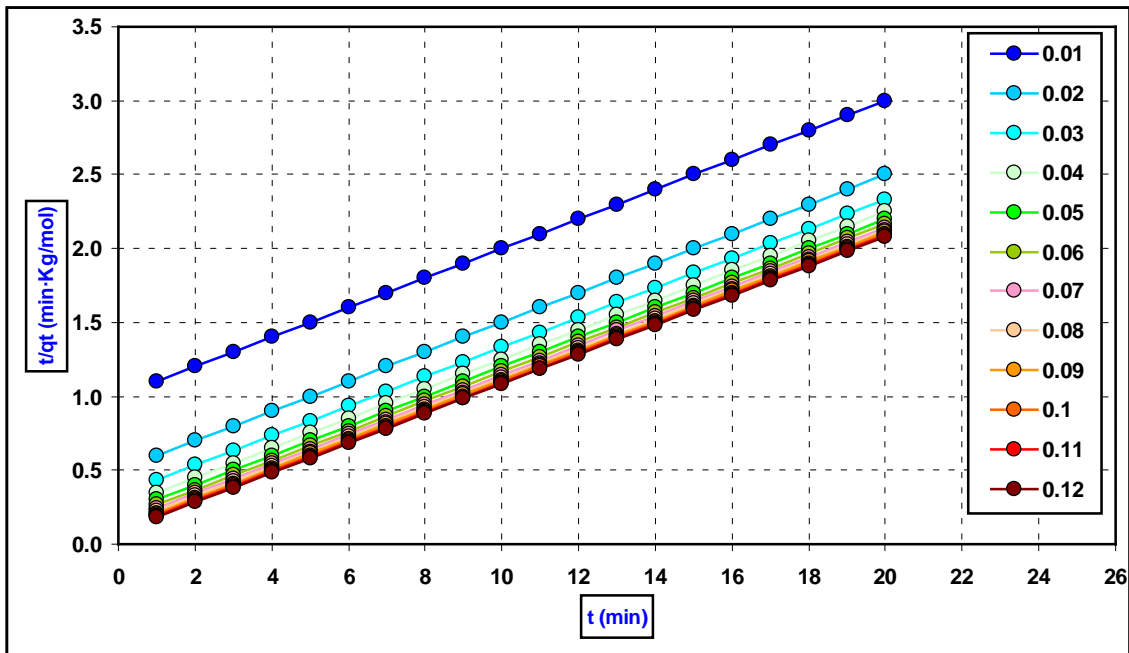


Figura nr. 11.2.4. Modelarea matematică a cineticii de pseudo – ordinul doi
(cazul particular $k_2=0.05 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ și $q_e \in [1-12 \text{ mol/Kg}]$)

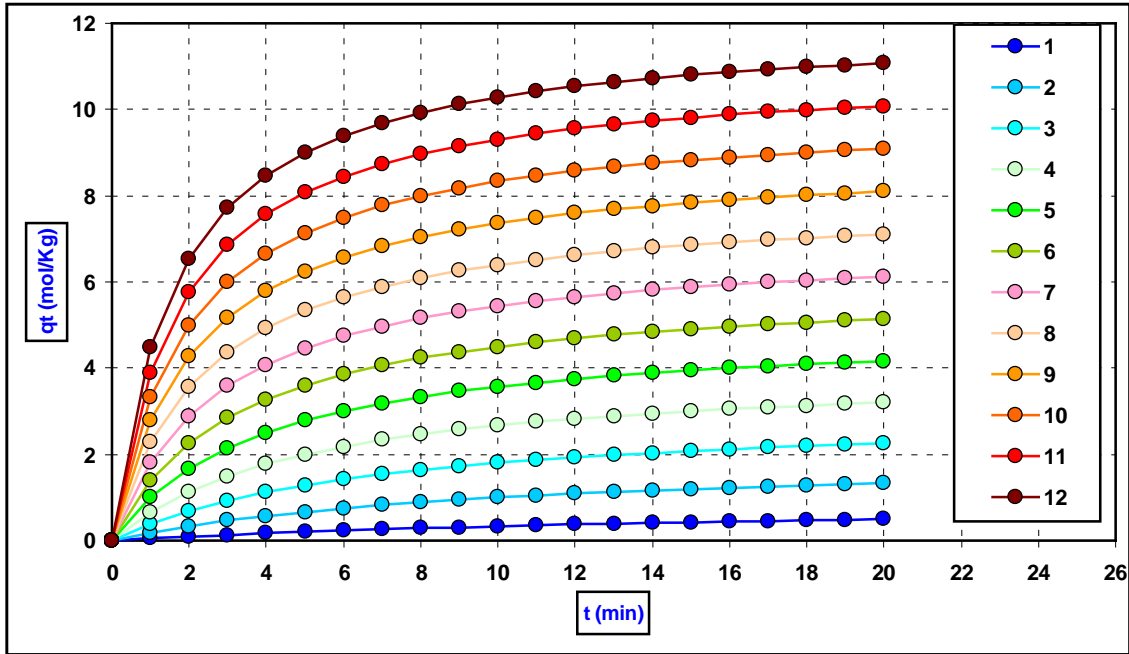
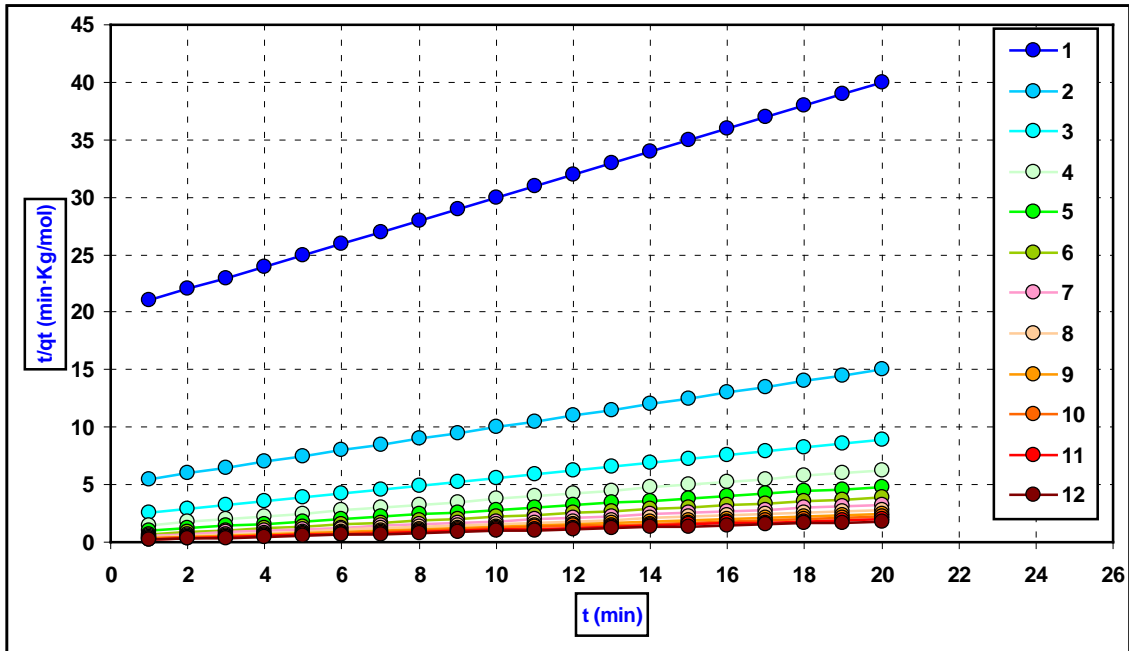


Figura nr. 11.2.5. Modelarea matematică a cineticii de pseudo – ordinul doi
(formele linearizate, cazul particular $k_2=0.05 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ și $q_e \in [1-12 \text{ mol/Kg}]$)



11.3. Modelul cinetic Elovich

În procesele care implică chemosorbția absorbatului pe suprafața solidă a absorbantului, viteza de absorbție scade în timp pe măsură ce crește gradul de acoperire al suprafeței. Unul dintre cele mai utilizate modele care descriu procesele de absorbție care decurg chimic (chemosorbție) este modelul **Elovich**:

$$\frac{dq_t}{dt} = a \cdot \exp(-b \cdot q_t)$$

unde:

a = viteza inițială de absorbție ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) deoarece $(dq_t/dt) \rightarrow a$ când $q_t \rightarrow 0$

b = constanta a modelului (Kg/mol)

Prin integrare se obține relația:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(a \cdot b \cdot t + 1)$$

Dacă $a \cdot b \cdot t$ este mult mai mare decât 1, ecuația se poate simplifica în forma:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(a \cdot b) + \frac{1}{b} \ln t$$

Valorile constantelor a și b se pot determina din ordonata la origine și din panta variației liniare q_t versus $\ln(t)$.

Teng și Hsieh (1999) consideră că valoarea constantei a se corelează cu viteza procesului de chemosorbție iar valoarea constantei b este corelată cu gradul de acoperire a suprafeței absorbantului cu particule de absorbat. Prin urmare, creșterea concentrației din soluție simultan cu creșterea masei de absorbant va crește viteza de chemosorbție. Dacă constanta b este legată de gradul de acoperire al suprafeței, atunci creșterea concentrației absorbatului din soluție va scădea suprafața de absorbție disponibilă. O creștere a masei de absorbant va crește suprafața disponibilă.

Modelarea matematică a cineticii Elovich

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “11 Cinetica de absorbție” în worksheetul “3 elovich”.

În figura 11.3.1. se prezintă variația capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic Elovich pentru cazul particular pentru care $a=3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ și $b=6.5 \text{ Kg/mol}$.

În figura 11.3.2. se prezintă profilele de variație ale capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic Elovich pentru cazul particular pentru care $b=0.5 \text{ Kg/mol}$ iar a variază pe domeniul $3\text{--}14 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ iar în figura 11.3.3. se prezintă formele liniarizate corespunzătoare.

În figura 11.3.4. se prezintă profilele de variație ale capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic Elovich pentru cazul particular pentru care $a=3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ iar b variază pe domeniul $1.0\text{--}6.5 \text{ Kg/mol}$ iar în figura 11.3.5. se prezintă formele liniarizate corespunzătoare.

Figura nr. 11.3.1. Modelarea matematică a cineticii Elovich
(cazul particular $a=3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ și $b=6.5 \text{ Kg/mol}$)

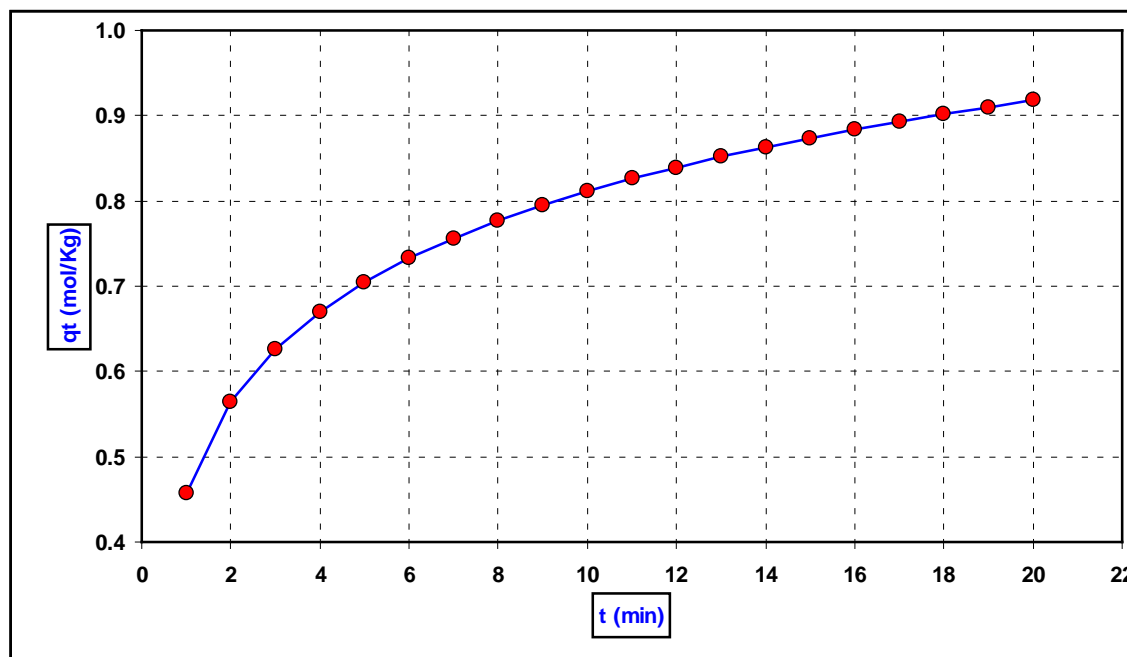


Figura nr. 11.3.2. Modelarea matematică a cineticii Elovich
(cazul particular $b=0.5 \text{ Kg/mol}$ și $a \in [3-14 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$)

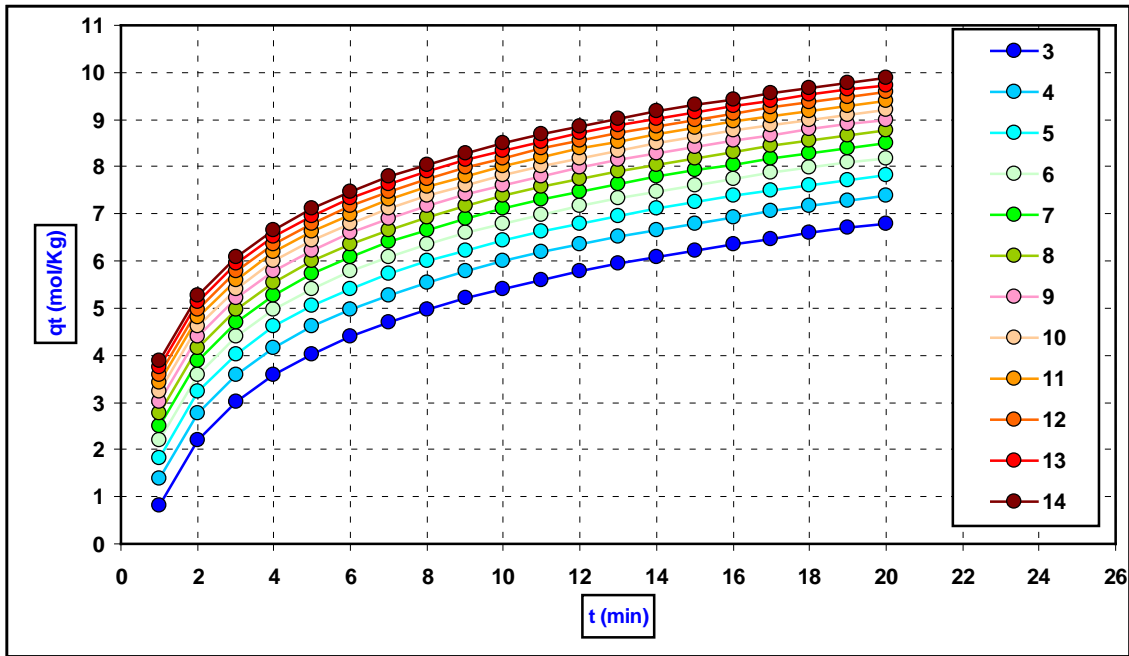


Figura nr. 11.3.3. Modelarea matematică a cineticii Elovich
(formele linearizate, cazul particular $b=0.5 \text{ Kg/mol}$ și $a \in [3-14 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$)

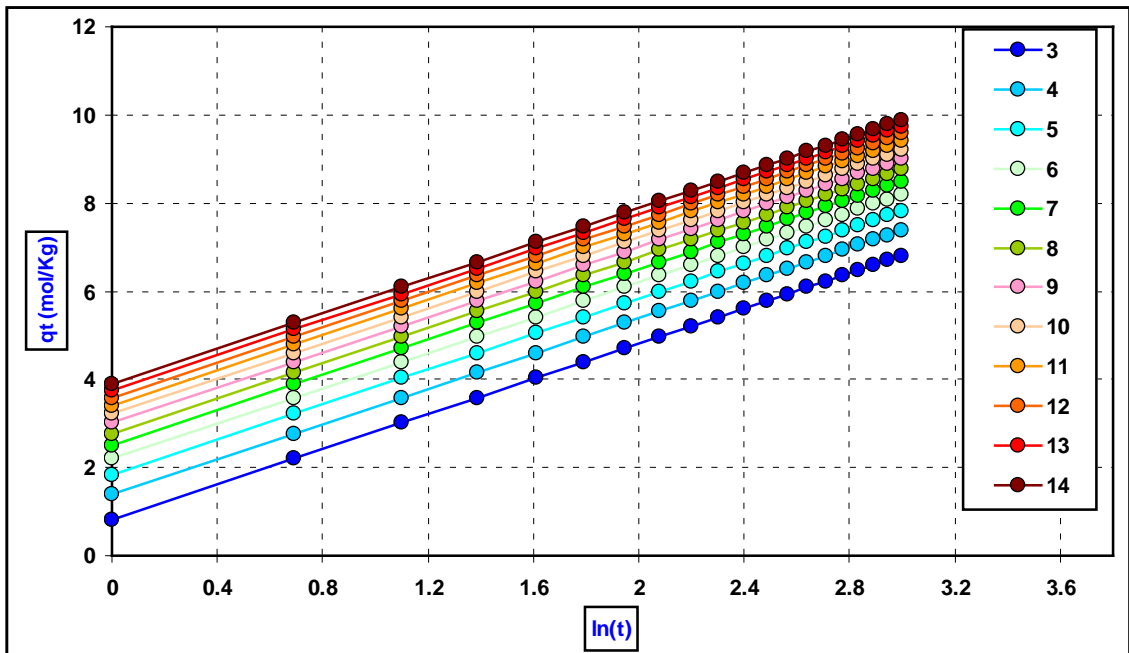


Figura nr. 11.3.4. Modelarea matematică a cineticii Elovich
(cazul particular $a=3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ și $b \in [1.0-6.5 \text{ Kg/mol}]$)

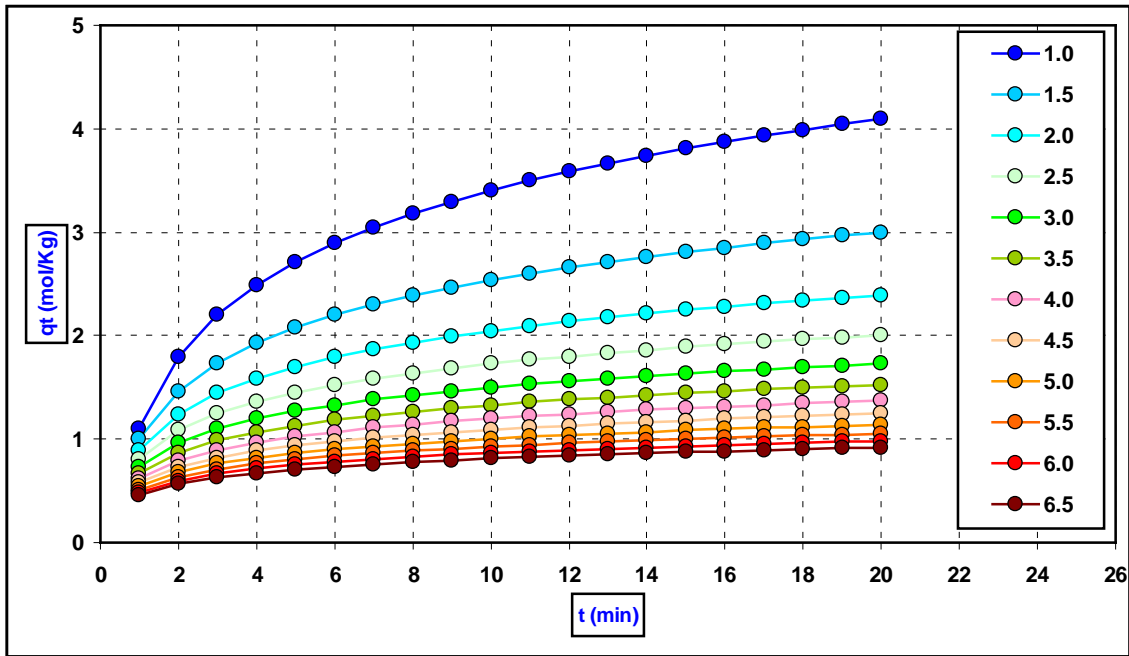
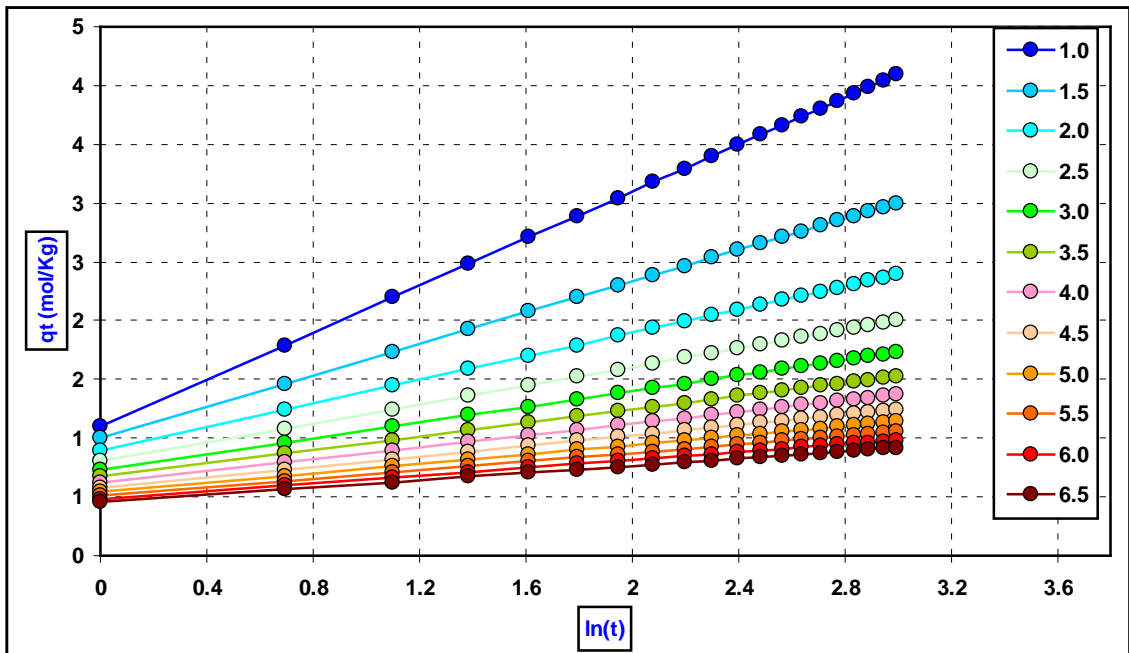


Figura nr. 11.3.5. Modelarea matematică a cineticii Elovich
(formele linearizate, cazul particular $a=3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ și $b \in [1.0-6.5 \text{ Kg/mol}]$)



11.4. Modelul cinetic difuzional Weber-Morris

Modelul difuziei în interiorul porilor materialului absorbant este formulat de ecuația [Weber-Morris \(1963\)](#). Modelul este caracterizat de dependența liniară dintre capacitatea de absorbție realizată la un anumit moment de timp t și rădăcina pătrată a timpului:

$$q_t = k_p \cdot t^{0.5} + I_F$$

unde:

k_p = constanta de viteză de transport a absorbatului în pori ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$)

I_F = constanta modelului (cu aceeași unitate de măsură ca și q_t) este corelată cu grosimea stratului limită de lichid care înconjoară particula de absorbant ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Determinarea celor doi parametri ai modelului poate fi realizată din panta și ordonata la origine a variației liniare q_t versus $t^{0.5}$. Valoarea ordonatei la origine (I_F) este utilizată pentru a examina diferențele dintre cele două mecanisme de transport ale absorbatului: difuzia intraparticulă (difuzia prin porii particulei de absorbant) și transferul extern de masă (difuzia prin suprafața sau difuzia prin filmul de lichid care înconjoară particula de absorbant). În cazul în care $I_F=0$, difuzia intraparticulă este considerată ca etapă limitativă a vitezei, în timp ce dacă $I_F>0$, atât transferul extern de masă, cât și difuzia intraparticulă sunt considerate ca etape limitative. Creșterea lui I_F corespunde unei rezistențe mai mari a stratului lichid. Weber-Morris are o mare importanță pentru că permite determinarea coeficientului de difuzie al particulelor de absorbat în interiorul materialului absorbant. [Crank](#) a propus relația de calcul a coeficientului de difuzie sub forma expresiei:

$$D_p = \pi \left(\frac{d_p \cdot k_p}{12 \cdot q_e} \right)^2$$

unde:

D_p = coeficientul efectiv de difuzie prin pori ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)

d_p = diametrul mediu al particulelor de absorbant (cm^{-1})

q_e = capacitatea de absorbție la echilibru stabilită de modelul care fiteaza cel mai bine datele experimentale (dintre modelul de pseudo-ordinul unu și modelul de pseudo-ordinul doi)

Valoarea constantei I_F se poate utiliza pentru a evalua contribuția difuziei prin film în cadrul mecanismului de absorbție, prin intermediul coeficientului relativ RC(%):

$$RC(\%) = 100 \cdot \frac{I_F}{q_e}$$

Valorile ridicate ale lui RC(%) arată faptul că difuzia prin filmul de lichid care înconjoară particula de absorbant este etapa limitativă de viteză în cadrul mecanismului de absorbție. Valorile

scăzute ale lui $RC(\%)$ arată faptul că etapa limitativă de viteză este difuzia prin porii particulei (difuzia intraparticulă).

Sunt cazuri în care variația q_t versus $t^{0.5}$ prezintă două zone. Pentru timpii inițiali ai absorbției, variația reprezintă o dreaptă cu o pantă mai mare ceea ce arată o absorbție pe suprafață și o difuzie prin filmul de lichid. A doua zonă, ce corespunde timpilor mai mari de absorbție este o dreaptă cu o pantă mai redusă (comparativ cu prima zonă) și arată că procesul este controlat prin mecanismul difuziei prin pori.

Modelarea matematică a cineticii Weber-Morris

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “11 Cinetica de absorbție” în worksheetul “4 weber-morris”.

În figura 11.4.1. se prezintă variația capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic Weber-Morris pentru cazul particular pentru care $I_F=2 \text{ mol}\cdot\text{Kg}^{-1}$ și $k_P=3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$.

În figura 11.4.2. se prezintă profilele de variație ale capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic Weber-Morris pentru cazul particular în care $I_F=0.02 \text{ mol}\cdot\text{Kg}^{-1}$ iar k_P variază pe domeniul $1-12 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$, iar în figura 11.4.3. se prezintă formele liniarizate corespunzătoare.

În figura 11.4.4. se prezintă profilele de variație ale capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic Weber-Morris pentru cazul particular în care $k_P=3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$ iar I_F variază pe domeniul $0.02-2.22 \text{ mol}\cdot\text{Kg}^{-1}$, iar în figura 11.4.5. se prezintă formele liniarizate corespunzătoare.

Figura nr. 11.4.1. Modelarea matematică a cineticii Weber-Morris
(cazul particular $I_F=2 \text{ mol}\cdot\text{Kg}^{-1}$ și $k_P=3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$)

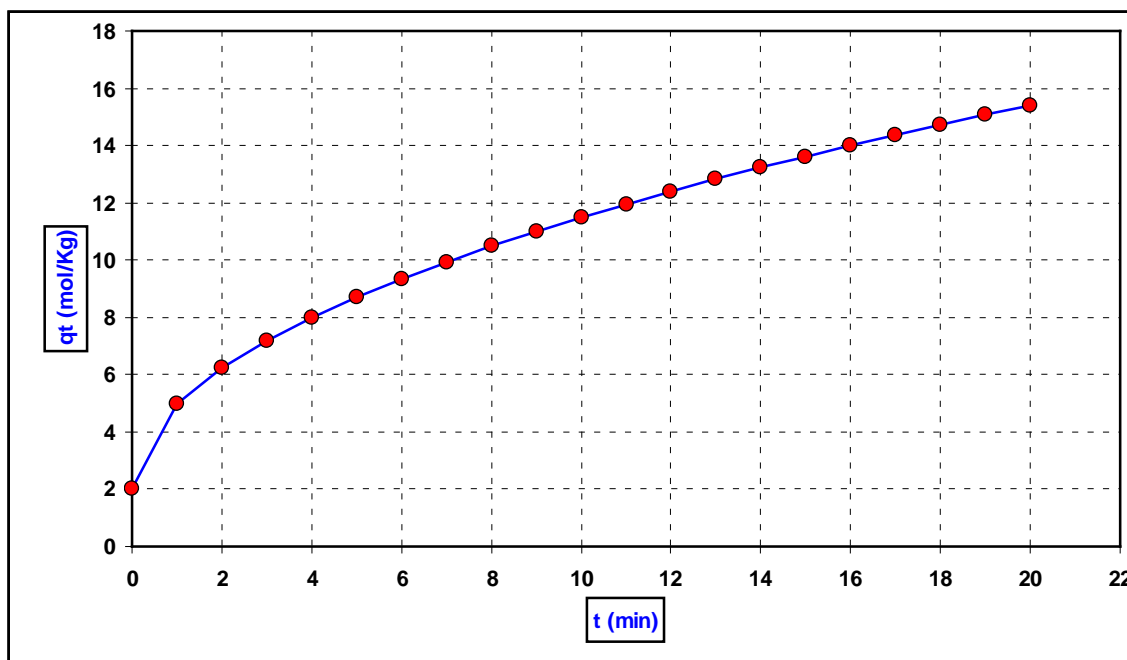


Figura nr. 11.4.2. Modelarea matematică a cineticii Weber-Morris
(cazul particular $I_F=0.02 \text{ mol}\cdot\text{Kg}^{-1}$ și $k_P \in [1-12 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}]$)

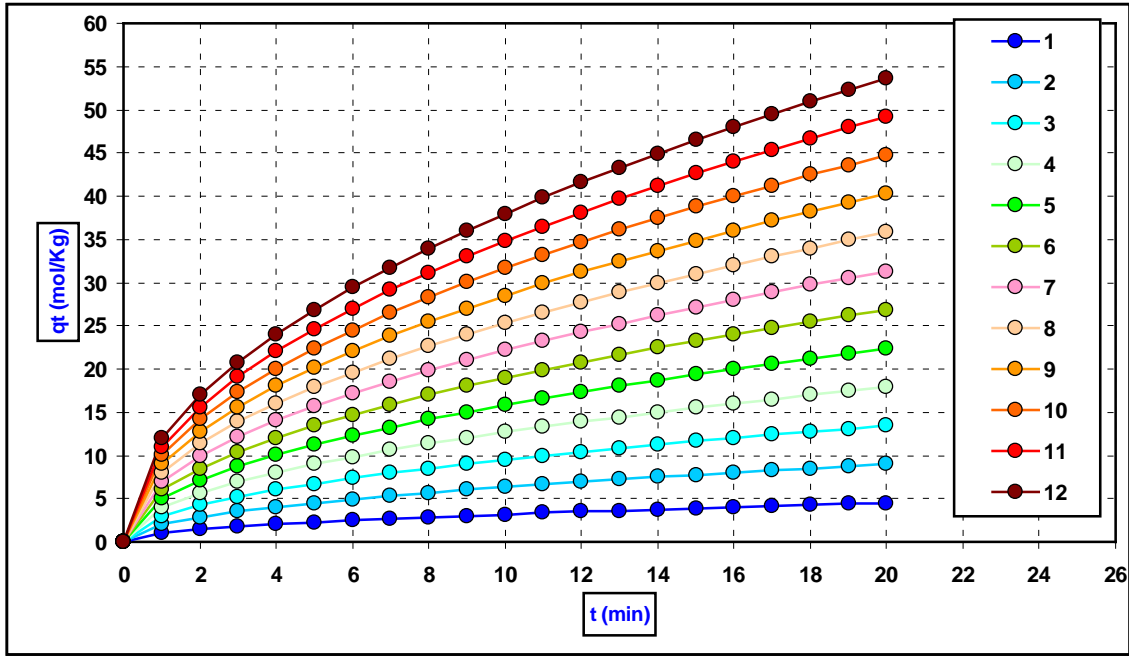


Figura nr. 11.4.3. Modelarea matematică a cineticii Weber-Morris
(formele liniarizate, cazul particular $I_F=0.02 \text{ mol}\cdot\text{Kg}^{-1}$ și $k_P \in [1-12 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}]$)

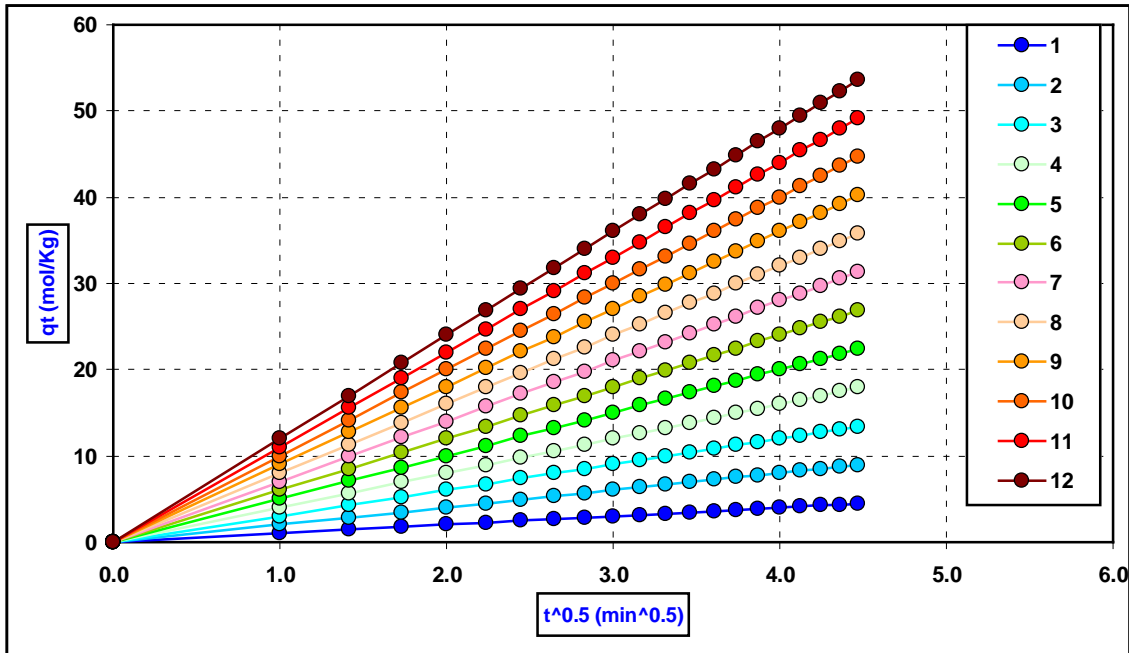


Figura nr. 11.4.4. Modelarea matematică a cineticii Weber-Morris
(cazul particular $k_p=3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$ și $I_F \in [0.02-2.22 \text{ mol}\cdot\text{Kg}^{-1}]$)

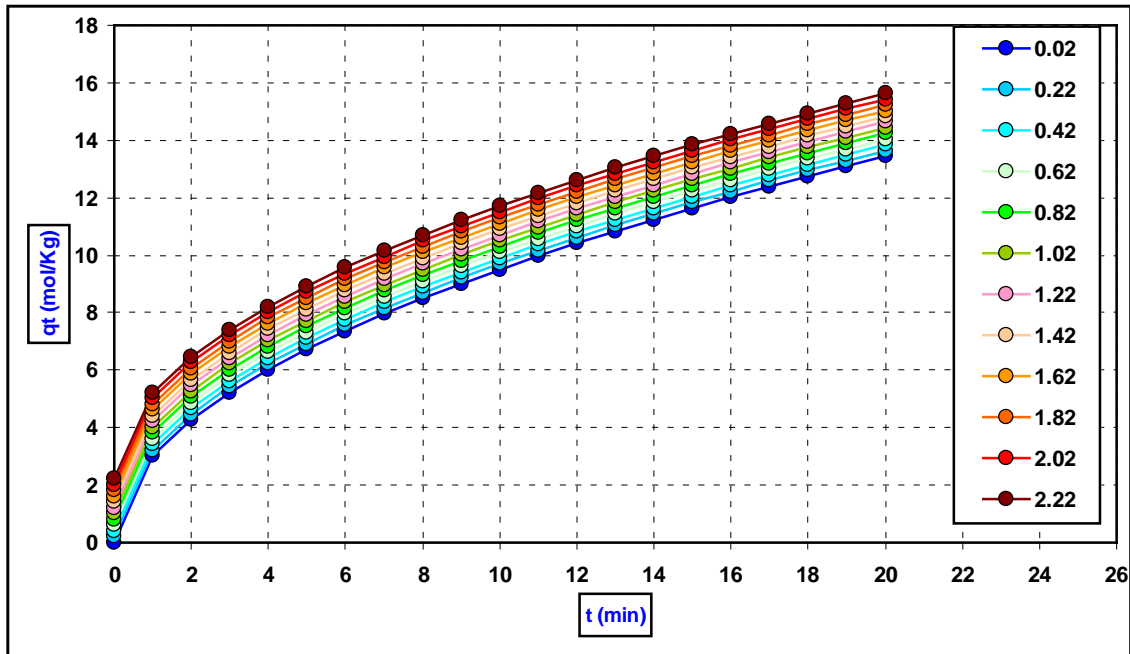
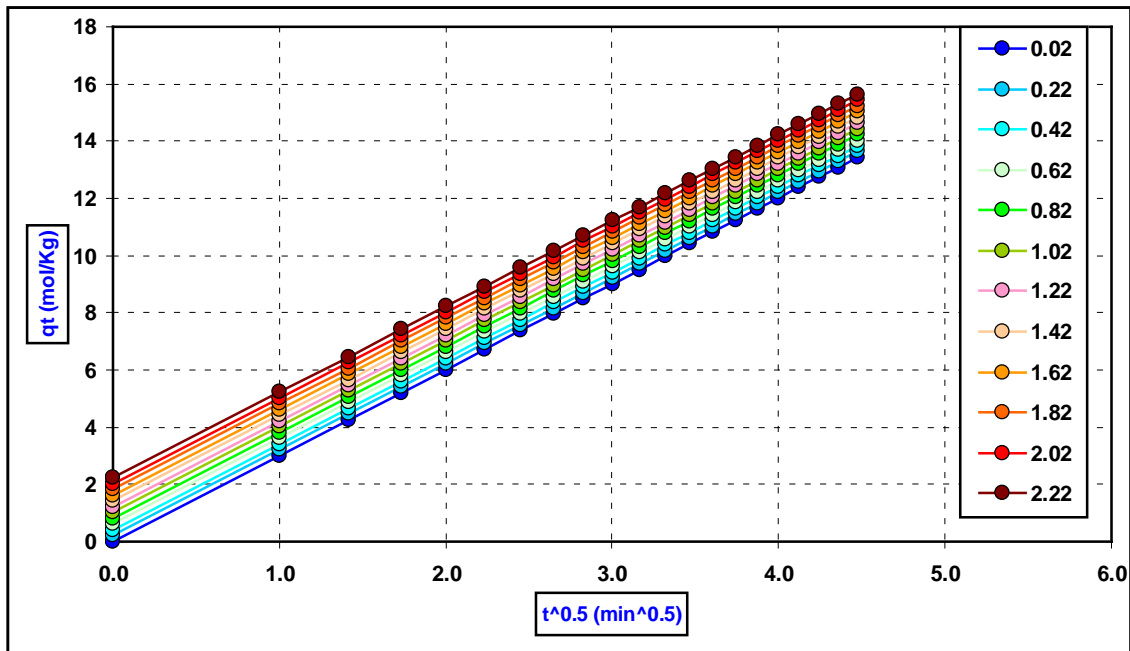


Figura nr. 11.4.5. Modelarea matematică a cineticii Weber-Morris
(formele liniarizate, cazul particular $k_p=3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$ și $I_F \in [0.02-2.22 \text{ mol}\cdot\text{Kg}^{-1}]$)



11.5. Modelul difuziei prin porii adsorbantului

În cazul în care difuzia ionilor în interiorul porilor adsorbantului este etapa lentă, mecanismul de adsorbție va fi controlat de difuzia internă. Ecuația acestui mecanism este:

$$-\ln(1 - F_t^2) = k_p \cdot t + I_F$$

$$B \cdot t = -\ln(1 - F_t^2)$$

$$-\ln(1 - F_t^2) = -\ln\left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)\right] = A + B \cdot t$$

Dacă variația liniară dintre $-\ln(1 - F_t^2)$ versus t trece prin origine ($I_F=0$) atunci mecanismul de adsorbție este controlat cinetic de difuzia prin porii interni ai particulei de adsorbant. În caz contrar, difuzia prin film participă și ea în mod semnificativ în cadrul mecanismului de adsorbție.

În baza valorii constantei k_p se poate calcula valoarea coeficientului de difuzie în pori D_p :

$$k_p = -\frac{D_p \cdot \pi^2}{r^2}$$

$$D_p = -\frac{k_p \cdot r^2}{\pi^2}$$

unde:

$F = q_t/q_e$ (adimensional)

$k_p =$ constanta modelului (min^{-1})

$I_F =$ constanta modelului (adimensională)

$D_p =$ coeficientul de difuzie în pori (mm^2/h)

$r =$ raza medie a particulelor adsorbantului (mm)

$A = -I_F$ (constantă adimensională)

$B = -k_p$ (min^{-1})

În funcție de valoarea coeficientului de difuzie prin pori, se poate realiza o analiză a procesului de adsorbție:

- i) dacă $D_p \in [10^{-6}, 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}]$ mecanismul este de adsorbție fizică
- ii) dacă $D_p \in [10^{-9} \text{ } 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}]$ mecanismul este de adsorbție chimică

În baza variației cu temperatura a coeficientului de difuzie în pori este posibilă determinarea energiei de activare a procesului de adsorbție:

$$\ln D_p = \ln D_0 - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

unde:

E_a = energia de activare (KJ/mol)

D_0 = o constantă preexponențială similară cu factorul de frecvență Arrhenius

Valoarea energie de activare a procesului de absorbție se poate determina din variația liniară $\ln(D_p)$ versus $1/T$.

În cazul în care dispunem de date cinetice pentru două temperaturi de lucru T_1 și T_2 , valoarea energiei de activare se poate face în baza relației ([Inglezakis et al., 2004](#)):

$$\ln \frac{D_2}{D_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

În funcție de valoarea energiei de activare se poate face o evaluare a mecanismului de absorbție:

i) dacă $E_a < 42$ KJ/mol, mecanismul este controlat difuzional

ii) dacă $E_a > 42$ KJ/mol, mecanismul este controlat chimic ([El-Kamash et al., 2007](#))

Valoarea energiei de activare depinde atât de absorbant cât și de absorbat ([Scheckel și Sparks, 2001](#)). În baza coeficientului D_0 este posibilă calcularea unui parametru termodinamic denumit entropia activării ΔS^* :

$$D_0 = \frac{2.72 \cdot d^2 \cdot K \cdot T}{h} \cdot \exp \frac{\Delta S^*}{R}$$

unde :

K = constanta lui Boltzmann

h = constanta lui Plank

R = constanta universală a gazelor

T = temperatura absolută

$d = 5 \cdot 10^{-8}$ cm (distanța dintre doi centri de absorbție adiacenți din matricea absorbantului)

Valoarea entropiei activării arată caracterul asociativ sau disociativ al procesului. Dacă $\Delta S^* > -10$ J/(mol·K) se consideră implicarea mecanismului disociativ. Pentru valori mult mai negative se consideră implicarea mecanismului asociativ.

Modelarea matematică a cineticii difuziei prin porii absorbantului

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “11 Cinetica de absorbție” în worksheetul “5 difuzie în pori”.

În figura 11.5.1. se prezintă variația capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic de difuzie prin porii absorbantului pentru cazul particular pentru care $q_e=10$ mol/Kg, $A=-0.3$ și $B=-0.2$ min⁻¹.

În figura 11.5.2. se prezintă profilele de variație a capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic de difuzie prin porii absorbantului pentru cazul particular în care $q_e=10$ mol/Kg, $B=-0.2$ min⁻¹ iar A variază pe domeniul (0.00)–(-1.10), iar în figura 11.5.3. se prezintă formele liniarizate corespunzătoare.

În figura 11.5.4. se prezintă profilele de variație a capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic de difuzie prin porii absorbantului pentru cazul particular în care $q_e=10$ mol/Kg, $A=0$ iar B variază pe domeniul (-0.20)–(-0.31) min⁻¹, iar în figura 11.5.5. se prezintă formele liniarizate corespunzătoare.

Figura nr. 11.5.1. Modelarea matematică a cineticii difuziei prin porii absorbantului (cazul particular $q_e=10$ mol/Kg, $A=-0.3$ și $B=-0.2$ min⁻¹)

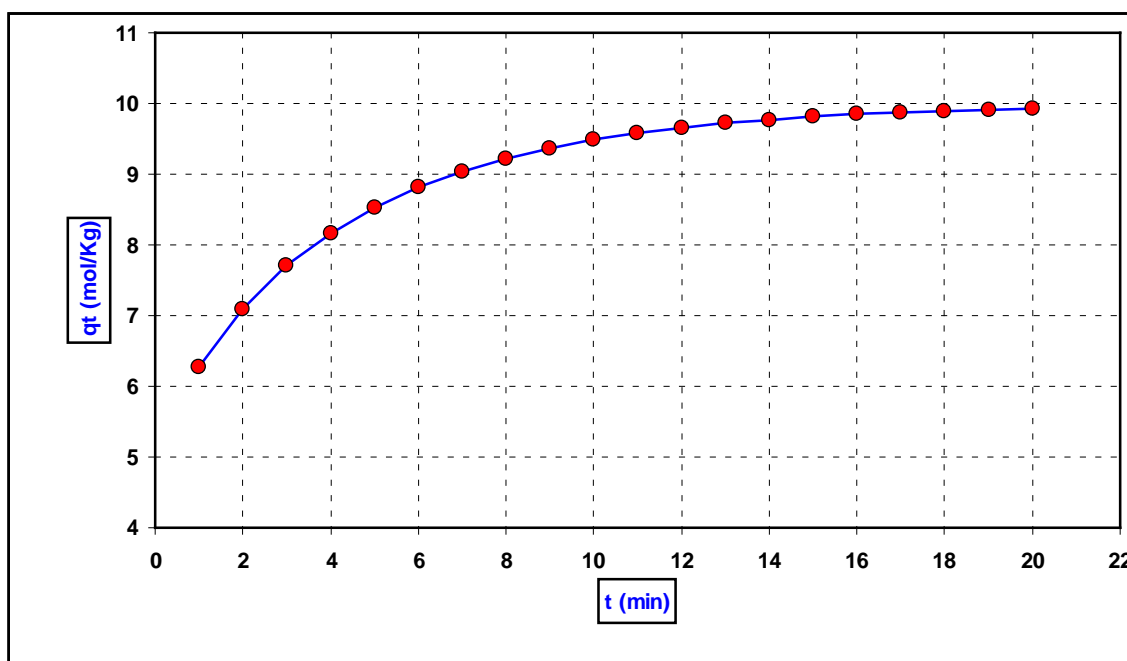


Figura nr. 11.5.2. Modelarea matematică a cineticii difuziei prin porii absorbantului
(cazul particular $q_e=10 \text{ mol/Kg}$, $B=-0.2 \text{ min}^{-1}$ și $A \in [(0.00)-(-1.10)]$)

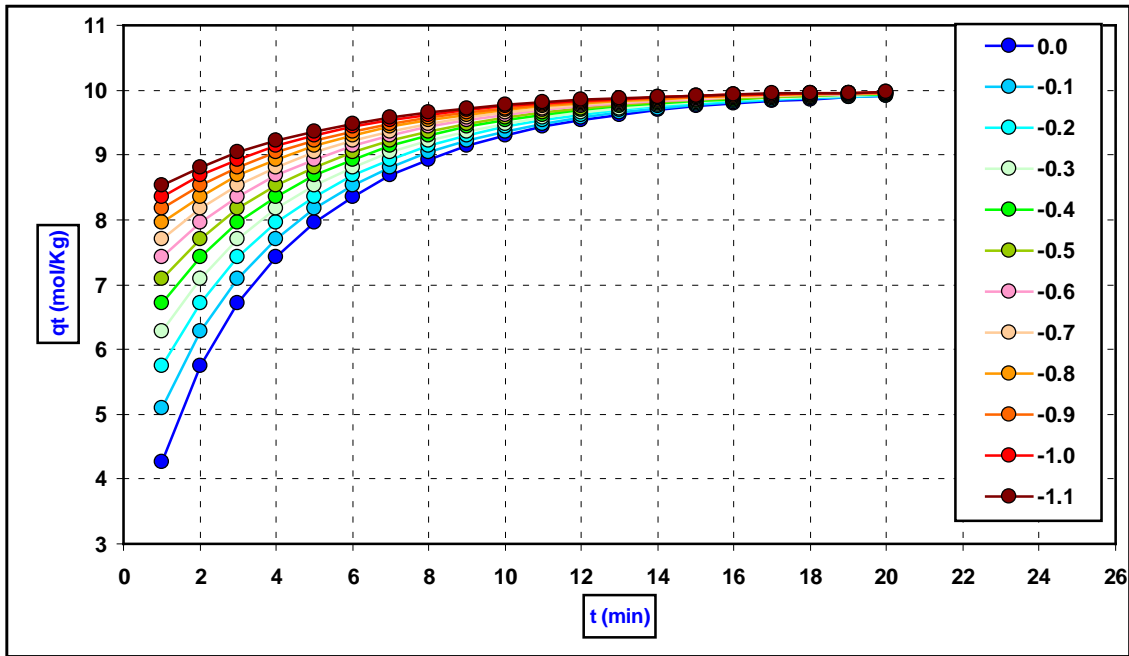


Figura nr. 11.5.3. Modelarea matematică a cineticii difuziei prin porii absorbantului
(formele liniarizate, $q_e=10 \text{ mol/Kg}$, $B=-0.2 \text{ min}^{-1}$ și $A \in [(0.00)-(-1.10)]$)

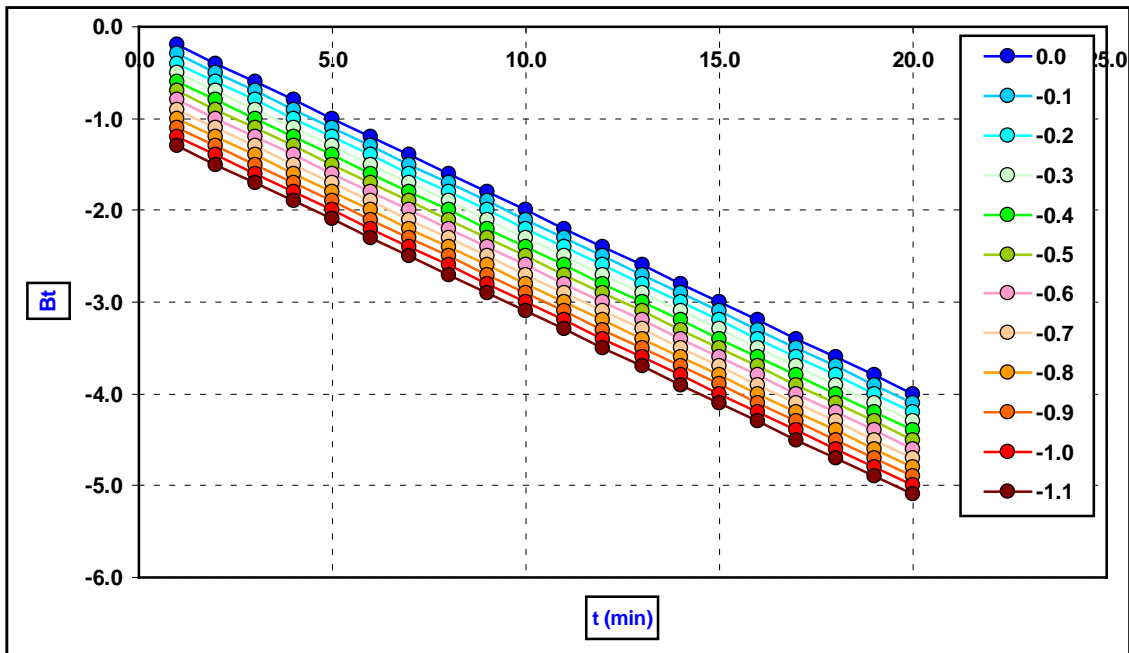


Figura nr. 11.5.4. Modelarea matematică a cineticii difuziei prin porii absorbantului (cazul particular $q_e=10 \text{ mol/Kg}$, $A=0$ și $B \in [(-0.20)-(-0.31) \text{ min}^{-1}]$)

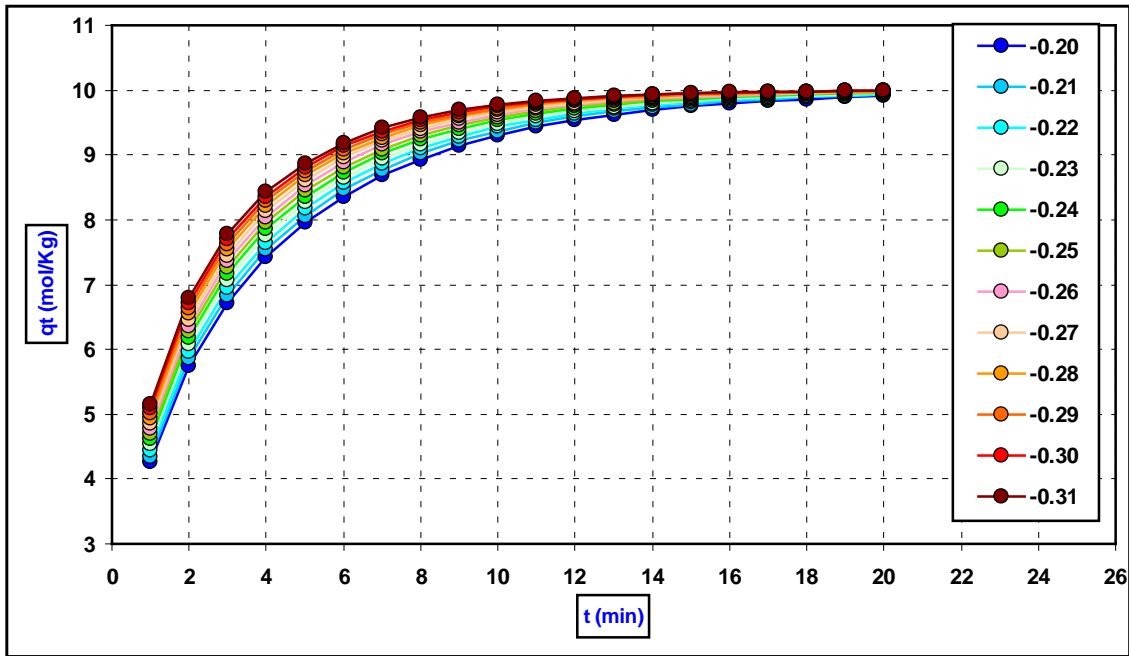
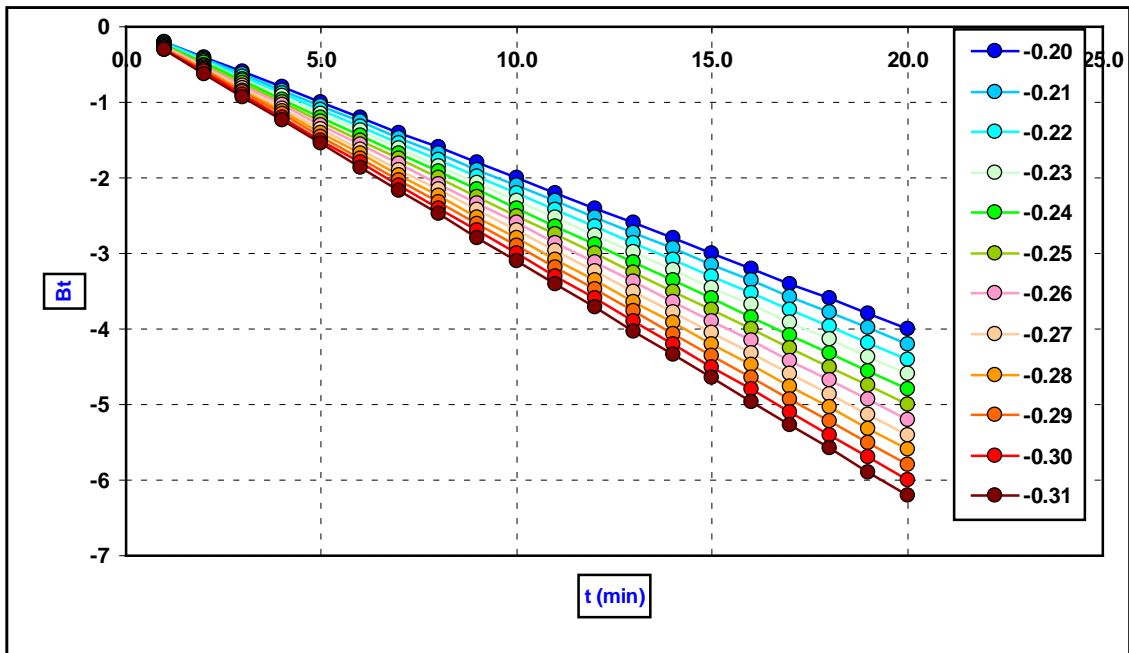


Figura nr. 11.5.5. Modelarea matematică a cineticii difuziei prin porii absorbantului (formele liniarizate, cazul particular $q_e=10 \text{ mol/Kg}$, $A=0$ și $B \in [(-0.20)-(-0.31) \text{ min}^{-1}]$)



11.6. Modelul difuziei parabolice în pori

Acest model se utilizează adesea în cazul în care mecanismul de absorbție este controlat prin cinetica difuzională în porii absorbantului. Modelul are la bază considerentele că forma porilor particulelor de zeolit este cilindrică iar concentrația ionului metalic la suprafața particulelor este constantă. Modelul consideră ca ionii metalici absorbiți în interiorul porilor cilindrici au o distribuție uniformă. Ecuația caracteristică modelului de difuzie parabolică este dată de relația:

$$F_t = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D_p \cdot t}{r^2} \right)^{1/2} - \frac{D_p \cdot t}{r^2} - \frac{1}{3 \cdot \pi^{1/2}} \left(\frac{D_p \cdot t}{r^2} \right)^{3/2}$$

Semnificațiile parametrilor implicați corespund celor prezentați la modelul cinetic anterior.

Pentru momente reduse ale valorilor de timp, al treilea termen al relației poate fi ignorat. Din variația liniară F_t/t versus $1/t^{1/2}$ se determină valoarea pantei și a ordonatei la origine care permite calcularea valorii coeficientului de difuzie D_p :

$$\frac{1}{t} F_t = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D_p}{r^2} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{t^{1/2}} - \frac{D_p}{r^2}$$

Pentru calcularea valorii coeficientului de difuzie se poate utiliza următoarea forma a relației:

$$\frac{1}{t} F_t = B \cdot \frac{1}{t^{1/2}} + A$$

$$D_p = \frac{B^2 \cdot \pi \cdot r^2}{16}$$

F_t are aceeași semnificație a fracției ionilor absorbiți la momentul de timp t ($F_t = q_t/q_e$)

Modelarea matematică a cineticii difuziei parabolice în pori

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea "11 Cinetica de absorbție" în worksheetul "6 difuzia parabolică".

În figura 11.6.1. se prezintă variația capacitații de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic al difuziei parabolice în pori pentru cazul particular pentru care $q_e=10$ mol/Kg, $A=0.0001$ min⁻¹ și $B=0.1$ min^{-0.5}.

În figura 11.6.2. se prezintă profilele de variație a capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic al difuziei parabolice în pori pentru cazul particular în care $q_e=10$ mol/Kg, $B=0.12$ min^{-0.5} iar A variază pe domeniul $(1.00 \cdot 10^{-4} - 1.11 \cdot 10^{-2})$ min⁻¹, iar în figura 11.5.3. se prezintă formele liniarizate corespunzătoare.

În figura 11.6.4. se prezintă profilele de variație a capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic al difuziei parabolice în pori pentru cazul particular în care $q_e=10 \text{ mol/Kg}$, $A=0 \text{ min}^{-1}$ iar B variază pe domeniul $0.01-0.12 \text{ min}^{-0.5}$, iar în figura 11.6.5. se prezintă formele liniarizate corespunzătoare.

Figura nr. 11.6.1. Modelarea matematică a cineticii difuziei parabolice în pori (cazul particular $q_e=10 \text{ mol/Kg}$, $A=0.0001 \text{ min}^{-1}$ și $B=0.1 \text{ min}^{-0.5}$)

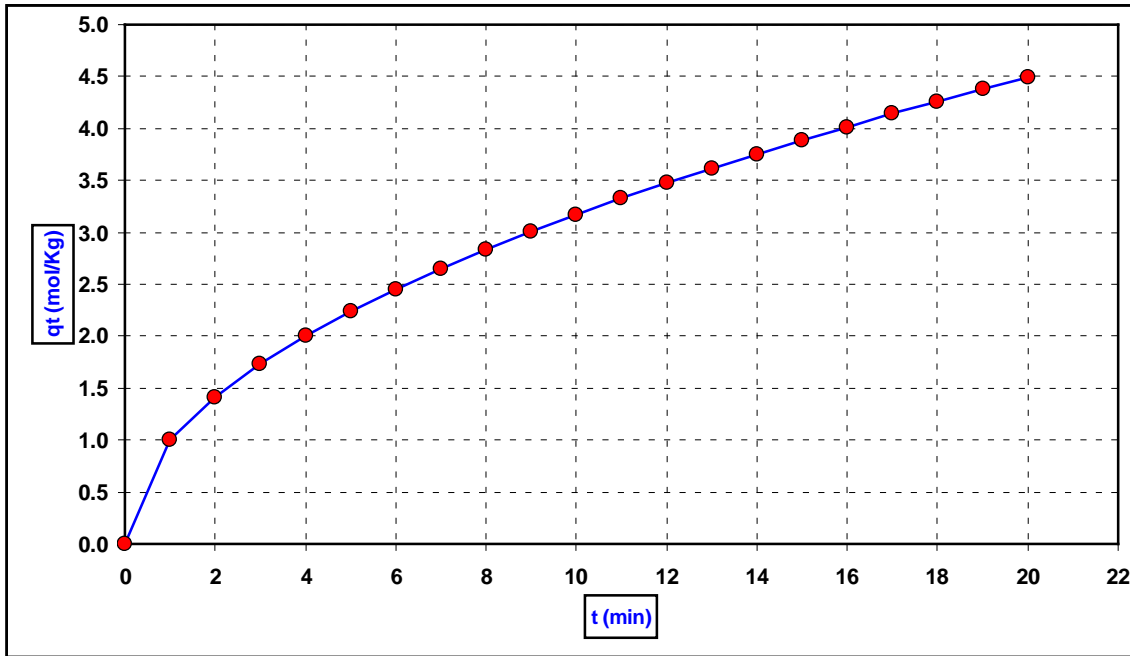


Figura nr. 11.6.2. Modelarea matematică a cineticii difuziei parabolice în pori (cazul particular $q_e=10 \text{ mol/Kg}$, $B=0.12 \text{ min}^{-0.5}$ și $A \in [1.00 \cdot 10^{-4} - 1.11 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}]$)

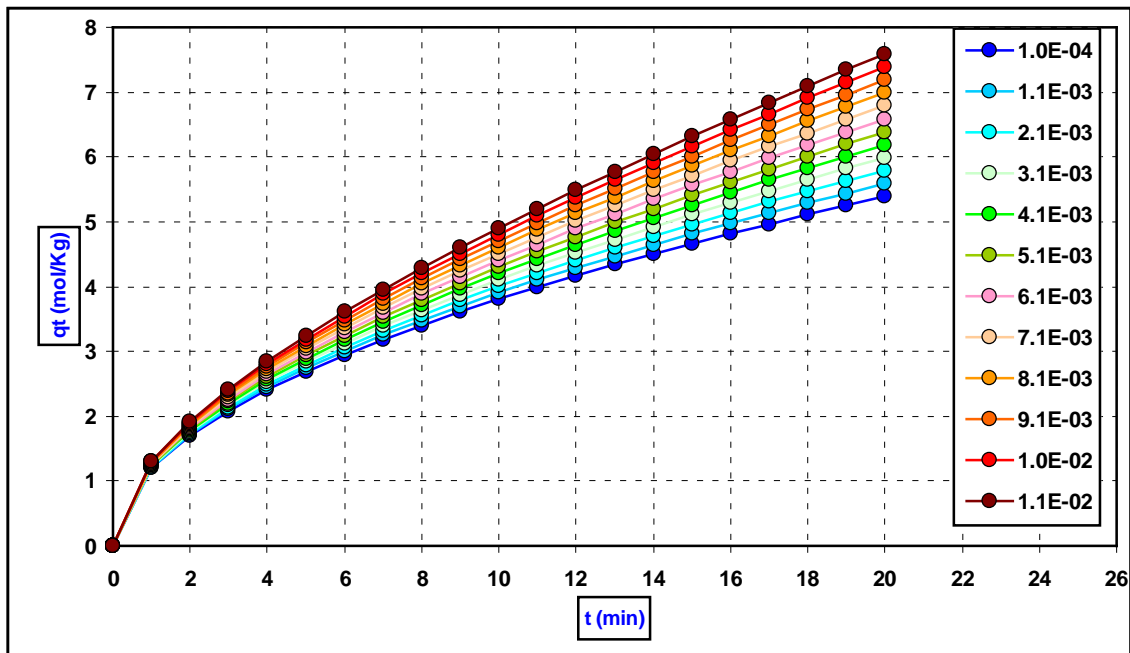


Figura nr. 11.6.3. Modelarea matematică a cineticii difuziei parabolice în pori (formele liniarizate, $q_e=10 \text{ mol/Kg}$, $B=0.12 \text{ min}^{-0.5}$ și $A \in [1.00 \cdot 10^{-4} - 1.11 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}]$)

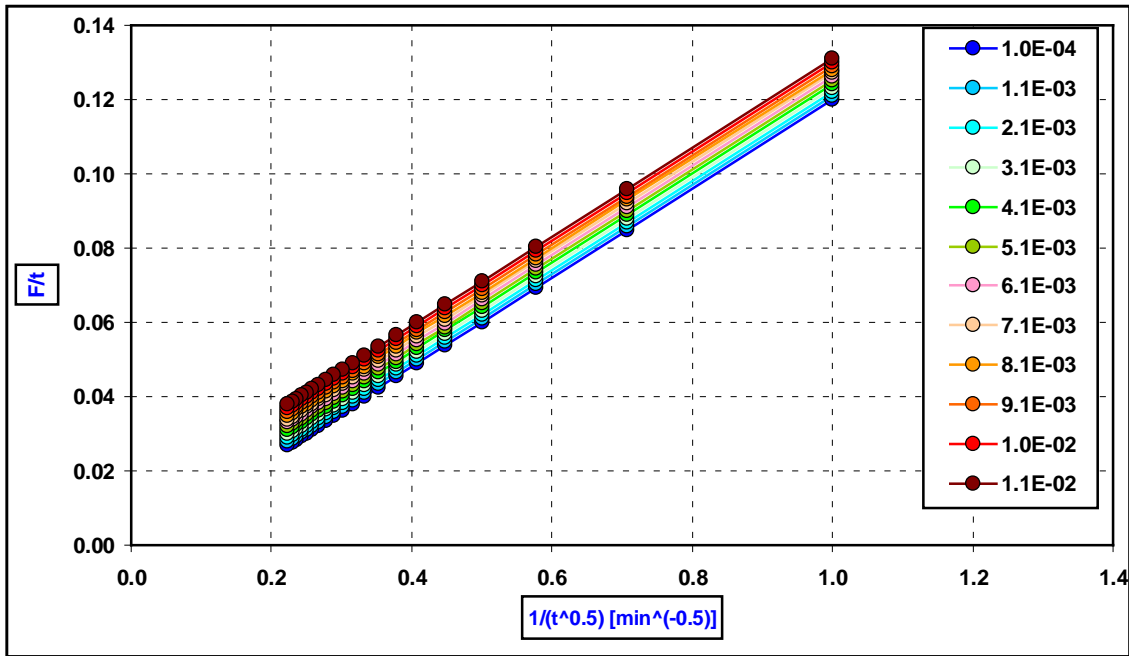


Figura nr. 11.6.4. Modelarea matematică a cineticii difuziei parabolice în pori (cazul particular $q_e=10 \text{ mol/Kg}$, $A=0 \text{ min}^{-1}$ și $B \in [0.01 - 0.12 \text{ min}^{-0.5}]$)

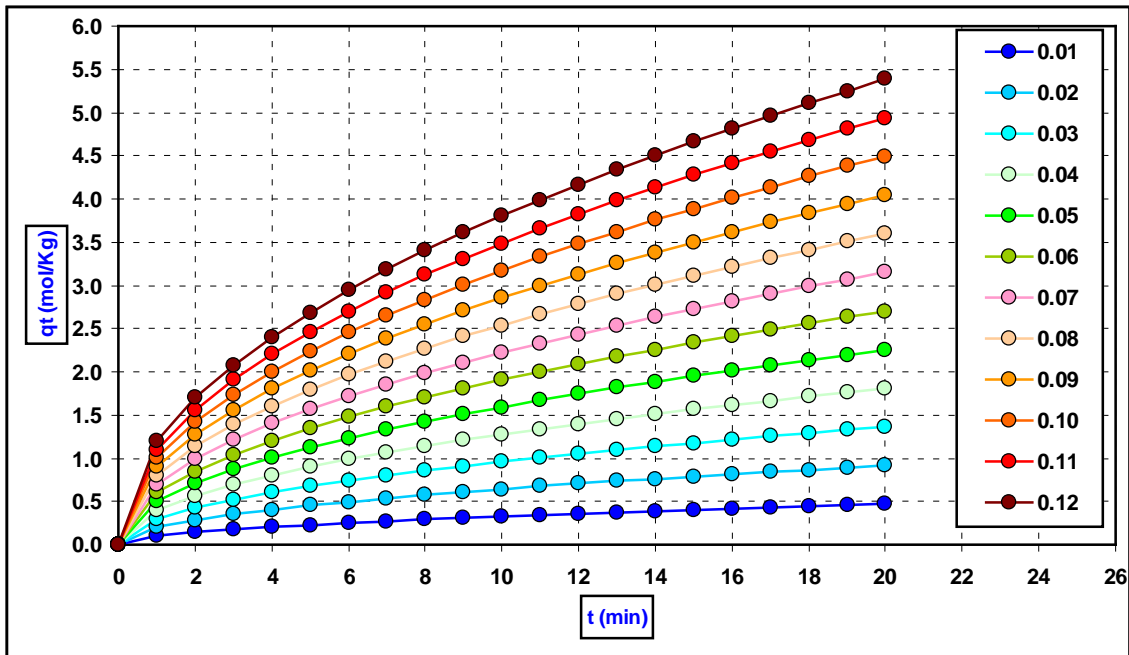
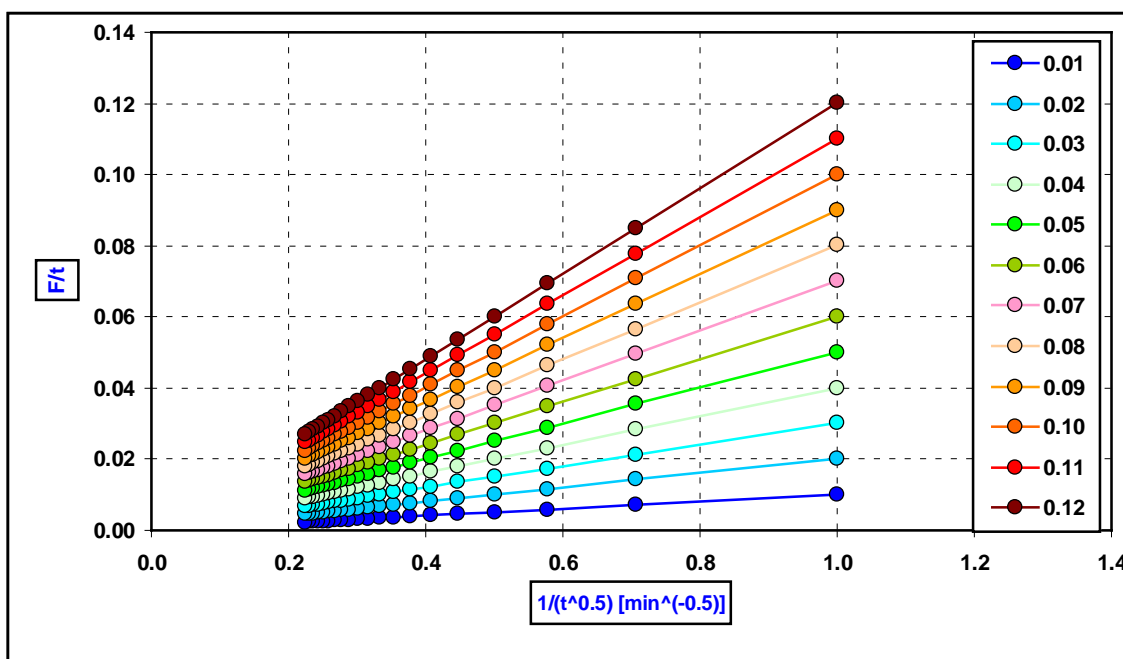


Figura nr. 11.6.5. Modelarea matematică a cineticii difuziei parabolice în pori (forme liniarizate, cazul particular $q_e=10 \text{ mol/Kg}$, $A=0 \text{ min}^{-1}$ și $B \in [0.01-0.12 \text{ min}^{-0.5}]$)



11.7. Modelul difuziei prin suprafața particulei

Modelul care consideră difuzia prin suprafața particulei absorbantului (Trgo et al., 2006) este dat de relația:

$$\alpha_t = A + \left(\frac{D}{r^2}\right)^{1/2} \cdot t^{1/2}$$

unde $\alpha_t = \frac{C_0 - C_T}{C_0 - C_E}$

Forma liniarizată a modelului poate fi scrisă în forma:

$$\alpha_t = A + B \cdot t^{1/2}$$

Panta B ($\text{min}^{-0.5}$) a variației liniare este proporțională cu viteza inițială de absorbție și permite calcularea valorii coeficientului de difuzie. Această pantă și implicit valoarea coeficientului de difuzie prin film nu depinde de valoarea concentrației inițiale ale absorbantului din soluție:

$$B = \left(\frac{D_S}{r^2}\right)^2$$

$$D_s = B^2 \cdot r^2$$

Constanta A (adimensională) este proporțională cu grosimea filmului de lichid care înconjoară particula de absorbant.

Au fost considerate următoarele notații:

C_0 , C_e și C_t = concentrațiile inițiale, la echilibru și la un moment de timp t (mol/L) ale absorbatului
 D_s = coeficientul de difuzie (cm^2/min)
 r = raza medie a particulelor de absorbant (cm)
 t = timpul (min)

11.8. Modelul difuziei heterogene

La valori ridicate de pH este posibil formarea în soluție a unor specii diferite de hidro-complecși metalici (specia principală $\text{Me}(\text{OH})^+$). Aceste specii cauzează două efecte:

i) Influențează mobilitatea ionilor atât în filmul de lichid care înconjoară particula de absorbant cât și difuzia internă prin porii particulei. În unele cazuri în care aceste specii au volum ridicat, se poate bloca total accesul în interiorul microporilor.

ii) Datorită faptului că ionul metalic bivalent poate forma specii hidro-complexe monovalente se poate modifica capacitatea de schimb ionic, datorită absorbției acestora, cu creșterea capacității de schimb ionic.

Modelul difuziei heterogene (Trgo et al., 2006) consideră variația vitezei de difuzie prin porii particulei de absorbant (zeolit) și este reprezentat de relația:

$$F_t = \frac{q_t}{q_e} = \frac{1}{\rho} \cdot \ln(t) + C$$

unde:

$F_t = q_t/q_e$ = fracția ionilor metalici absorbiți la momentul de timp t
 ρ și C = constante adimensionale

Valorile constantelor ρ și C se obțin din panta și ordonata la origine a variației liniare (α_t) versus $\ln(t)$.

Modelarea matematică a cineticii difuziei heterogene

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “11 Cinetica de absorbție” în worksheetul “8 difuzie heterogenă”.

În figura 11.8.1. se prezintă variația capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic al difuziei heterogene pentru cazul particular pentru care $q_e=11$ mol/Kg, $\rho=10$ și $C=0.4$.

În figura 11.8.2. se prezintă profilele de variație ale capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic al difuziei heterogene pentru cazul particular în care $q_e=11$ mol/Kg, $C=0.5$ iar ρ variază pe domeniul 10-21, iar în figura 11.5.3. se prezintă formele liniarizate corespunzătoare.

În figura 11.8.4. se prezintă profilele de variație ale capacității de absorbție în funcție de timp pentru modelul cinetic al difuziei heterogene pentru cazul particular în care $q_e=11$ mol/Kg, $C=0$ iar ρ variază pe domeniul 0.10–0.43, iar în figura 11.8.5. se prezintă formele liniarizate corespunzătoare.

Figura nr. 11.8.1. Modelarea matematică a cineticii difuziei heterogene
(cazul particular $q_e=11$ mol/Kg, $\rho=10$ și $C=0.4$.)

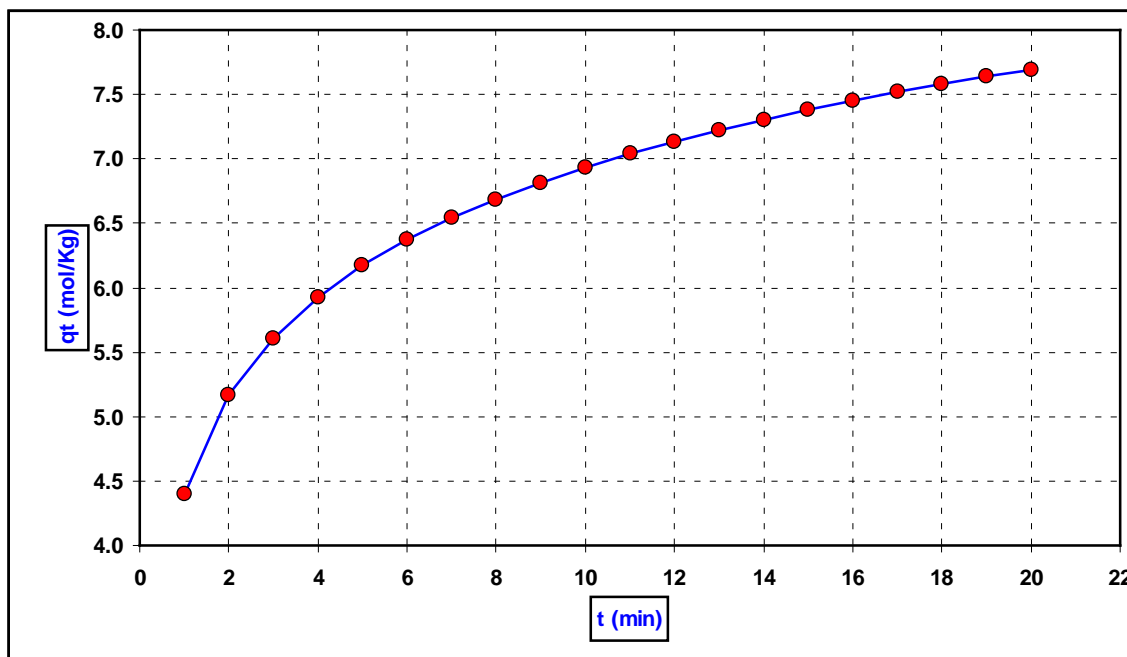


Figura nr. 11.8.2. Modelarea matematică a cineticii difuziei heterogene
(cazul particular $q_e=11$ mol/Kg, $C=0.5$ și $\rho \in [10-21]$)

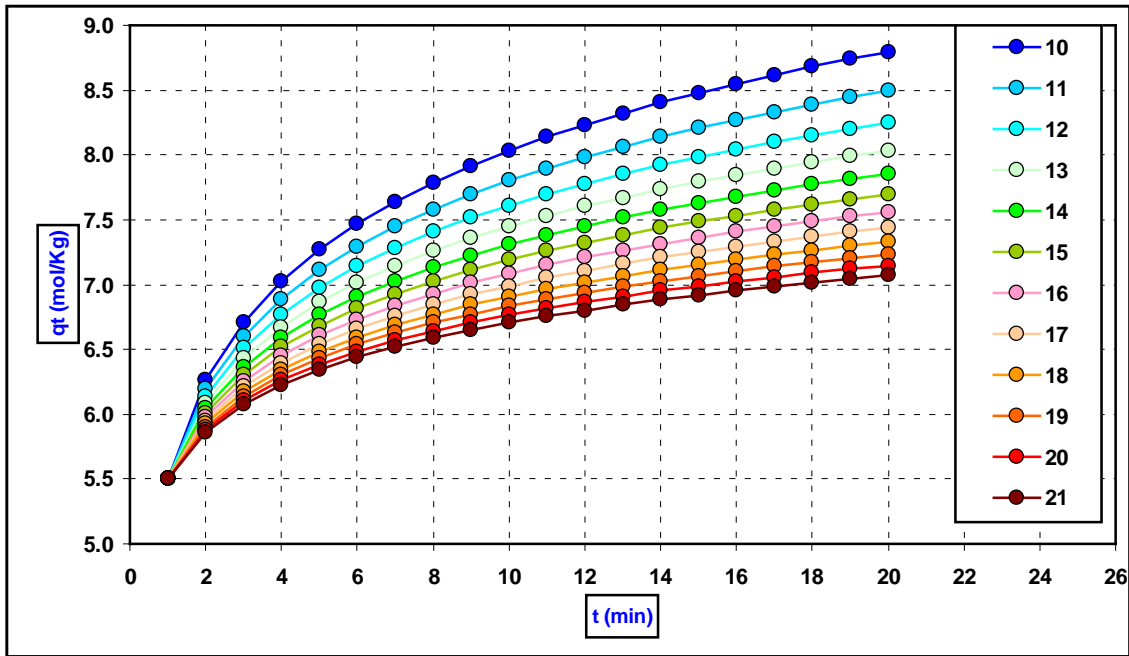


Figura nr. 11.8.3. Modelarea matematică a cineticii difuziei heterogene
(formele liniarizate, $q_e=11$ mol/Kg, $C=0.5$ și $\rho \in [10-21]$)

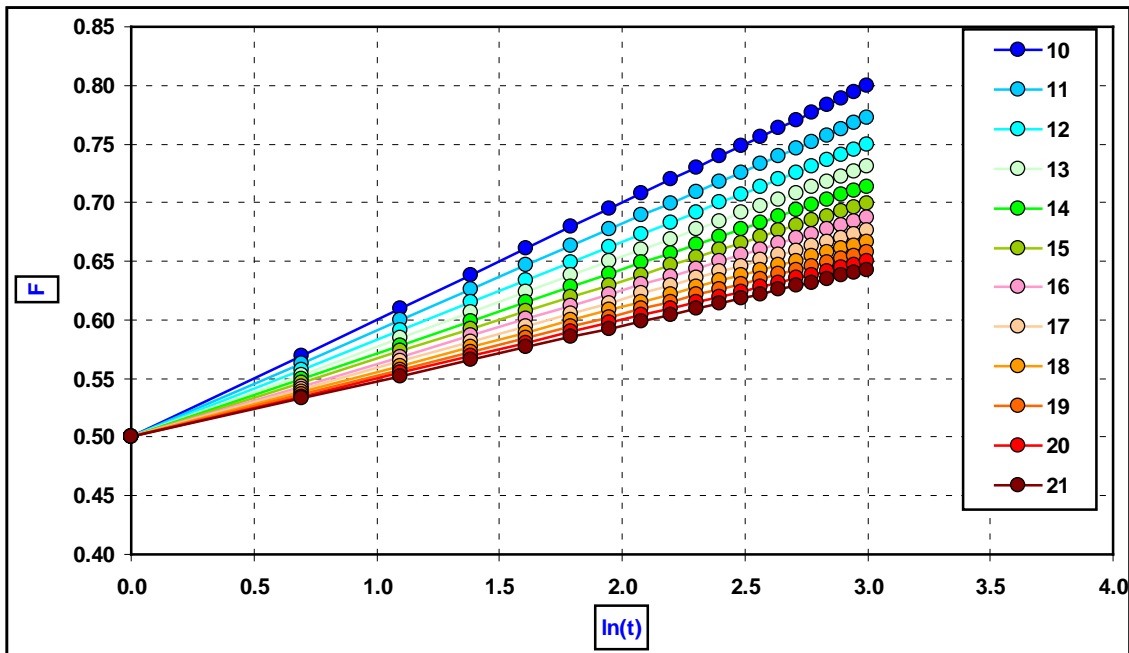


Figura nr. 11.8.4. Modelarea matematică a cineticii difuziei heterogene
(cazul particular $q_e=11 \text{ mol/Kg}$, $\rho =10$ și $C \in [0.10-0.43]$)

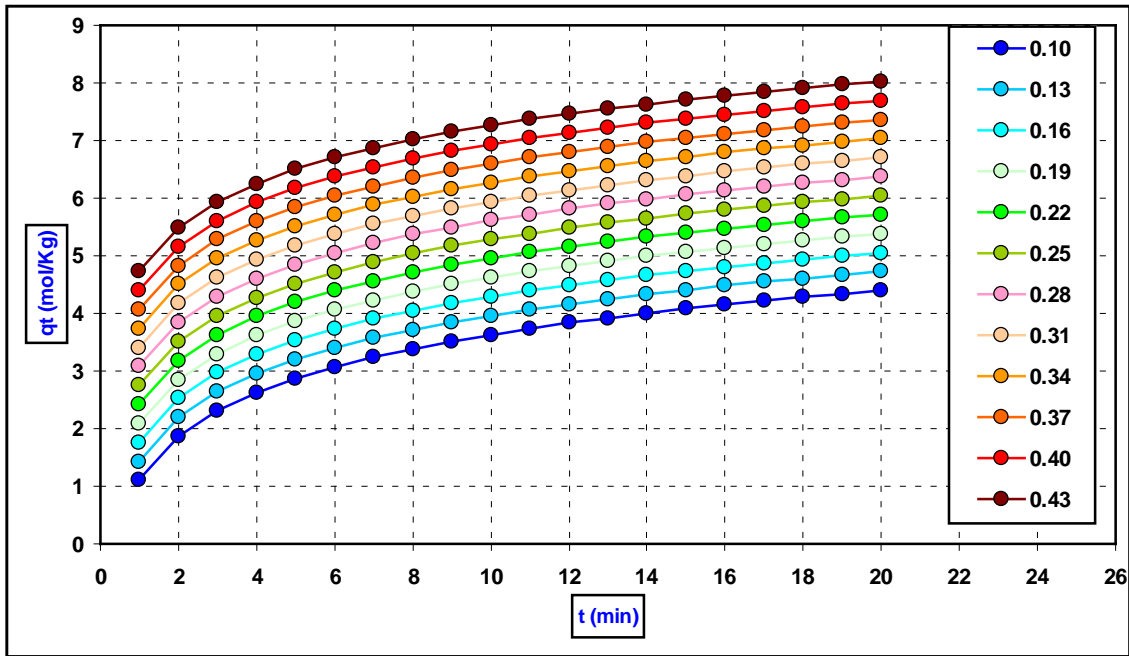
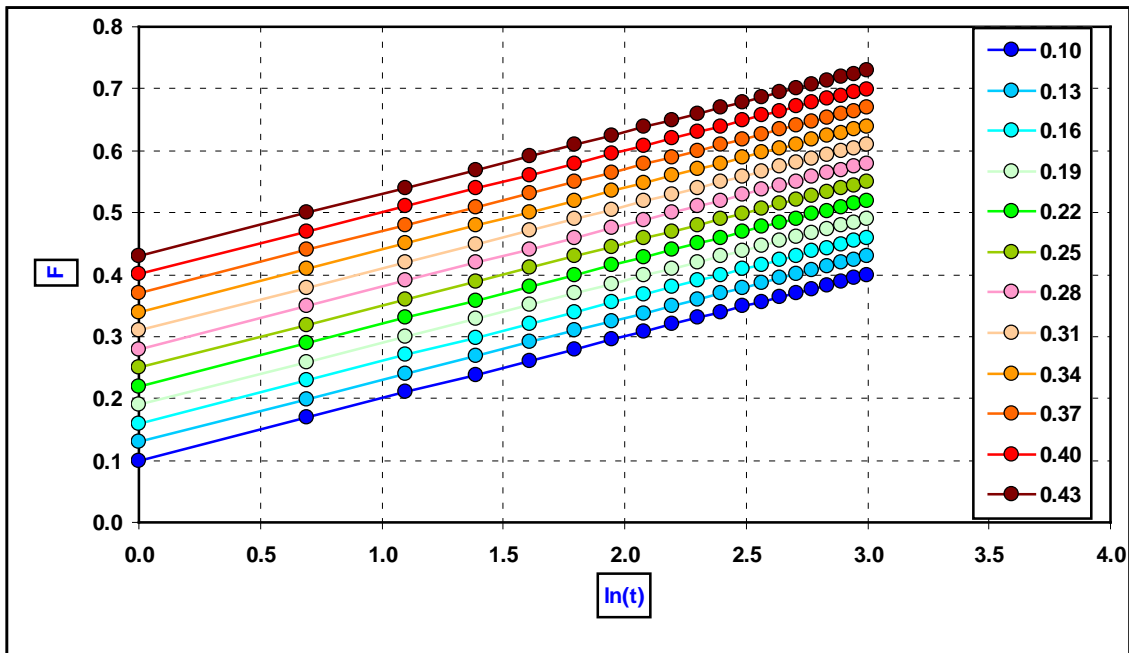


Figura nr. 11.8.5. Modelarea matematică a cineticii difuziei heterogene
(formele linearizate, cazul particular $q_e=11 \text{ mol/Kg}$, $\rho =10$ și $C \in [0.10-0.43]$)



11.9. Modelul transferului extern de masă

Coeficientul extern de transfer de masă se poate calcula în baza ecuației diferențiale:

$$\frac{dq}{dt} = K_L \cdot A \cdot (C - C_S)$$

unde:

K_L = coeficientul extern de transfer de masă lichid-solid (m/s)

A = suprafața specifică externă (m^2/kg)

C = concentrația absorbantului în faza lichidă la momentul de timp t (mol/m^3)

C_S = concentrația absorbantului în interiorul particulelor (mol/m^3)

Parametrul K_L poate fi determinat aplicând condiția la limită ([Khan și Singh, 1987](#)):

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dq}{dt} = K_L \cdot A \cdot (C - C_S)$$

la $t = 0$:

$$K_L = \frac{\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dq}{dt}}{A \cdot C_0} = \frac{h}{60 \cdot A \cdot C_0}$$

unde:

C_0 = concentrația inițială (mol/m^3)

h = viteza inițială de absorbție ($mol \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}$)

60 = un factor de conversie a unităților de măsură pentru parametrul h din $mol \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}$ la $mol \cdot kg^{-1} \cdot s$

Parametrul h se poate determina ca produsul dintre capacitatea de absorbție la echilibru și constanta de absorbție pentru cel mai bun model dintre pseudo-ordinul unu sau doi care fitează cel mai bine datele experimentale:

$$h = q_e \cdot k_1$$

$$h = q_e^2 \cdot k_2$$

Suprafața specifică externă A (m^2/kg) poate fi calculată considerând forma sferică a particulelor de absorbant:

$$A = \frac{\text{surface}}{\text{mass}} = \frac{4\pi(d_p/2)^2}{\rho_b(4/3)\pi(d_p/2)^3} = \frac{6}{\rho_b \cdot d_p}$$

unde:

ρ_b = densitatea în vrac a materialului absorbant (kg/m^3)

d_p = diametrul mediu al particulelor (m)

11.10. Modele cinetice difuzionale în interiorul particulelor de absorbant (difuzia intraparticulă)

Absorbția unui absorbant din soluție într-un absorbant solid (sau lichid) decurge în general într-un număr de minim trei etape:

i) difuzia absorbantului prin filmul de lichid care înconjoară particula de absorbant

ii) difuzia absorbantului în interiorul particulei care constă în difuzia prin suprafața particulei și sau difuzia în porii interni ai particulei

iii) absorbția absorbantului pe centrii activi ai suprafeței sau din interiorul porilor particulei de absorbant (considerată etapa chimică a procesului datorită implicării centrilor activi)

În general etapa de absorbție chimică este rapidă iar procesul de absorbție global este controlat cinetic de difuzia prin film sau de difuzia în interiorul particulei. Intensificarea agitării sistemului de absorbție reduce rezistența opusă de filmul de lichid care înconjoară particula de absorbant iar reducerea dimensiunii particulelor reduce rezistența opusă de difuzia prin suprafața particulei de absorbant.

În cazul în care se consideră că difuzia intraparticulă este cea care guvernează procesul global de absorbție (difuzia prin suprafață sau prin porii interni ai particulei), procesul este descris de următoarea relație matematică (denumită [relatia lui Boyd](#)):

$$F_t = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{D_i \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{R^2}\right) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp(-n^2 \cdot B \cdot t) \quad [1]$$

unde:

q_t = capacitatea de absorbție realizată la un moment t de timp (mol/Kg)

q_e = capacitatea de absorbție realizată la atingerea echilibrului (mol/Kg)

F_t = fracția ionilor absorbiți la momentul de timp t (h)

D_i = coeficientul efectiv de difuzie intraparticulă (mm^2/h)

R = raza particulei de absorbant (considerată sferică) (mm)

$$B = \frac{\pi^2 \cdot D_i}{R^2} \quad [2]$$

În baza relației [1] nu se poate realiza calculul lui B și implicit a coeficientului de difuzie D_i . Pentru a se realiza acest lucru au fost considerate diferite aproximări ale relației [1]:

a) Aproximația Boyd și Crank:

Boyd (1947) și Crank aproximează relația [1] pentru prima perioadă de timp a procesului de absorbție în următoarea formă:

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{\pi^{3/2}} \cdot \sqrt{B \cdot t} \quad [3] \quad \text{pentru} \quad \frac{q_t}{q_e} < 0.3$$

Relația [3] poate fi aranjată în următoarea formă:

$$q_t = \frac{6 \cdot q_e}{\pi^{3/2}} \cdot \sqrt{B \cdot t} = \frac{6 \cdot q_e \cdot \sqrt{B}}{\pi^{3/2}} \cdot \sqrt{t} = k_p \cdot t^{0.5}$$

Această relație corespunde modelului difuzional Weber-Morris (de difuzie intraparticulă).

Cunoscând valoarea constantei de viteză a modelului Weber-Morris se poate determina valoarea coeficientului de difuzie:

$$k_p = \frac{6 \cdot q_e \cdot \sqrt{B}}{\pi^{3/2}} = \frac{6 \cdot q_e}{\pi^{3/2}} \cdot \sqrt{B} = \frac{6 \cdot q_e}{\pi^{3/2}} \cdot \sqrt{\frac{\pi^2 \cdot D_i}{R^2}} = \frac{6 \cdot q_e}{\pi^{3/2}} \cdot \frac{\pi \cdot \sqrt{D_i}}{R} = \frac{6 \cdot q_e}{R} \cdot \sqrt{\frac{D_i}{\pi}}$$

$$\sqrt{\frac{D_i}{\pi}} = \frac{k_p \cdot R}{6 \cdot q_e} = \frac{k_p \cdot d_p}{12 \cdot q_e}$$

$$D_p = \pi \left(\frac{d_p \cdot k_p}{12 \cdot q_e} \right)^2$$

b) Aproximația Reichenberg (1953):

O alta aproximare a relației [1] a fost realizată de Reichenberg care a considerat următoarea relație:

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{\pi^{3/2}} \cdot \sqrt{B \cdot t} - \frac{3}{\pi^2} \cdot B \cdot t \quad [4]$$

Aproximația Reichenberg [4] poate fi evaluată din datele experimentale de absorbție pe două domenii de variație (El-Khaiary și Malash, 2011):

$$\text{i) dacă } F = \frac{q_t}{q_e} < 0.85 \quad B \cdot t = \pi \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\pi}{3} \cdot \frac{q_t}{q_e}} \right)^2 = \pi \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\pi}{3} \cdot F_t} \right)^2 \quad [5]$$

$$\text{ii) dacă } F = \frac{q_t}{q_e} > 0.86 \quad B \cdot t = -\ln \frac{\pi^2}{6} - \ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = -0.4977 - \ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = -0.4977 - \ln(1 - F_t) \quad [6]$$

Modelarea este prezentată în fișierul Microsoft Excel cu denumirea “11 Cinetica de absorbție” în worksheetul “10 reichenberg”.

În figura 11.10.1. se prezintă o variație ipotetică a capacității de absorbție în timp. Pentru aceasta, în figura 11.10.2. se prezintă variația corespunzătoare Bt versus t , iar în figurile 11.10.3. și 11.10.4. se prezintă diferențiat variația Bt versus t în funcție de aproximațiile Reichenberg considerate, corespunzător domeniilor $F < 0.85$ și $F > 0.86$ pentru condițiile: cinetica Weber-Morris $q_e = 10 \text{ mol/Kg}$, $I_F = 0$ și $k_p = 0.18$.

Figura nr. 11.10.1.

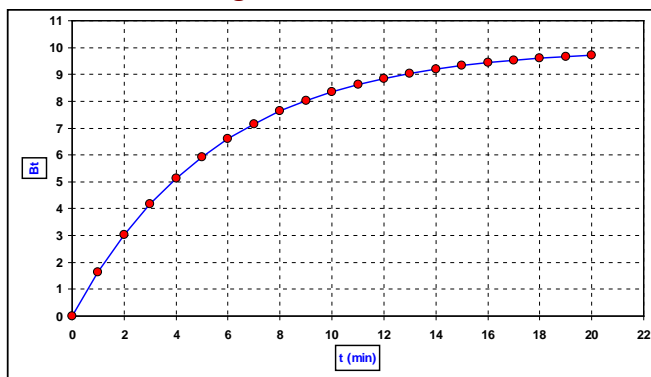


Figura nr. 11.10.2.

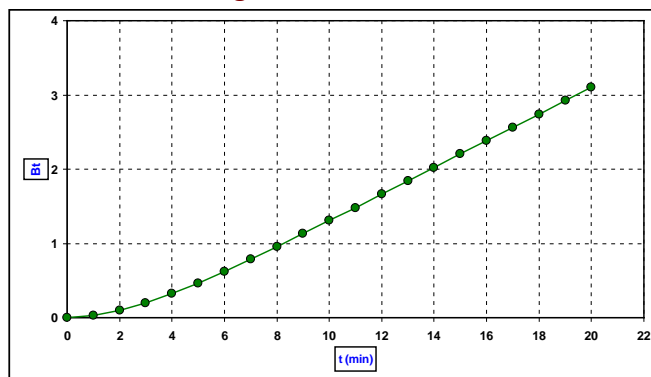


Figura nr. 11.10.3.

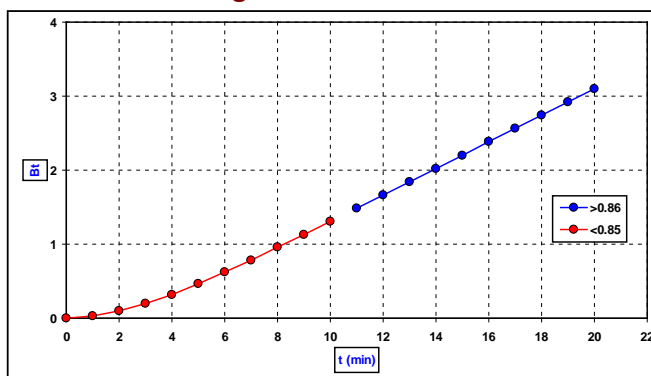
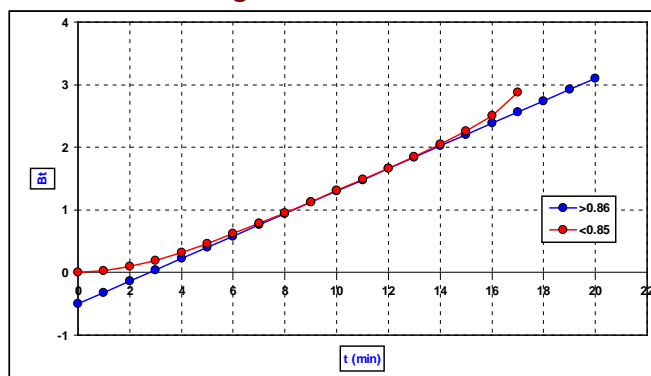


Figura nr. 11.10.4.



Cunoscând datele experimentale de absorbție q_t și q_e produsul $B \cdot t$ poate fi evaluat considerând partea din dreapta a ecuațiilor [5] și [6]. Variația produsului $B \cdot t$ astfel determinat în funcție de t (denumită **diagrama Boyd**) trebuie să fie o linie dreaptă care să treacă prin origine. În acest caz din panta B se poate calcula valoarea coeficientului de difuzie intraparticulă, conform ecuație [2]:

$$B = \frac{\pi^2 \cdot D_i}{R^2}$$

$$D_i = \frac{B \cdot R^2}{\pi^2} \quad [7]$$

În cazul în care diagrama Boyd nu trece prin origine se consideră faptul că mecanismul de absorbție este controlat atât de difuzia intraparticulă cât și de difuzia prin filmul de lichid care înconjoară particula de absorbant. Dacă valoarea ordonatei la origine este mare se consideră că procesul de absorbție este controlat de difuzia în film.

c) Aproximatia Vermeulen:

Vermeulen consideră aproximația relației [1] în următoarea formă:

$$B \cdot t = -\ln \left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right] = -\ln [1 - F_t^2] \quad [8]$$

Similar, din datele experimentale de absorbție se calculează termenul din dreapta a ecuației [8] iar **diagrama Boyd** trebuie să fie o linie dreaptă care să treacă prin origine, în cazul în care mecanismul de absorbție este controlat de difuzia prin porii interni ai particulei de absorbant. Din panta B a drepte se calculează valoarea coeficientului de difuzie.

11.11. Modelul difuziei prin filmul de lichid (Yao-Chen)

Transferul de masă prin filmul de lichid care înconjoară particula de absorbant (considerată sferică) poate fi scris în forma (Yao și Chen, 2017):

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{3 \cdot k_f}{R \cdot \rho_p} \cdot (c_b - c_s) \quad [1]$$

unde:

q_t = capacitatea de absorbție realizată la un moment t de timp (mg/g)

k_f = coeficientul de transfer extern de masă (mm/h)

ρ_p = densitatea particulei de absorbant (g/L)

R = raza particulei de absorbant (mm)

c_b = concentrația absorbatului în masa externă de soluție (mg/L)

c_s = concentrația absorbatului la suprafața particulei de absorbant (mg/L)

c_b și c_s reprezintă concentrațiile absorbatului de-o parte și alta a filmului de lichid care înconjoară particula de absorbant, film de lichid în interiorul căruia are loc transferul de masă (transferul absorbatului), diferența dintre aceste două concentrații reprezentând forța motrice a procesului de traversare a filmului de lichid de către absorbat.

Dacă mecanismul de absorbție este controlat difuzional de traversarea absorbatului prin filmul de lichid considerăm că celelalte etape decurg cu viteză mult mai ridicată. Astfel concentrația absorbatului după ce a traversat din soluția externă filmul de lichid spre suprafața particulei va fi absorbită rapid pe suprafața sau în porii acesteia. În aceste condiții putem considera valabilitatea izotermei lui Langmuir pe care o scriem în următoarea formă:

$$q_s = \frac{q_m \cdot b \cdot c_s}{1 + b \cdot c_s} \quad [2]$$

unde: b și q_m reprezintă parametrii cunoscuți ai izotermei lui Langmuir.

Calculăm concentrația absorbatului la suprafața particulei, care poate fi asimilată concentrației absorbatului la suprafața particulei la momentul t de timp:

$$q_s \cdot (1 + b \cdot c_s) = q_m \cdot b \cdot c_s$$

$$q_s + b \cdot c_s \cdot q_s = q_m \cdot b \cdot c_s$$

$$q_s = q_m \cdot b \cdot c_s - b \cdot c_s \cdot q_s$$

$$q_s = b \cdot c_s \cdot (q_m - q_s)$$

$$c_s = \frac{q_s}{b \cdot (q_m - q_s)} = \frac{q_t}{b \cdot (q_m - q_t)}$$

$$c_s = \frac{q_t}{b \cdot (q_m - q_t)} \quad [3]$$

q_t (capacitatea de absorbție realizată la momentul t de timp) poate fi calculată în baza modificării concentrației absorbatului în soluția externă cu relația:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_b) \cdot V}{m}$$

unde:

c_0 = concentrația inițială a soluției externe (mg/L)

c_b = concentrația soluției externe la momentul t de timp (mg/L)

V = volumul soluției externe (L)

m = masa de absorbant (g)

Din această relație, exprimăm concentrația soluției externe corespunzătoare unui moment t de timp:

$$c_b = c_0 - \frac{m \cdot q_t}{V} \quad [4]$$

La atingerea echilibrului de absorbție (corespunzător concentrației inițiale a soluției externe) relația de mai sus se poate scrie în forma:

$$c_e = c_0 - \frac{m \cdot q_e}{V} \quad [5]$$

unde c_e reprezintă concentrația soluției externe a soluției în momentul stabilirii echilibrului de absorbție. Între capacitatea de absorbție la echilibru q_e și concentrația soluției externe în condiții de echilibru va fi valabilă izoterma lui Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot c_e}{1 + b \cdot c_e} \quad [6]$$

Din această relație se determină constanta b a izotermei lui Langmuir:

$$b = \frac{q_e}{c_e \cdot (q_m - q_e)} \quad [7]$$

Înlocuind în relația [1] concentrațiile c_b și c_s conform relațiilor [4] și [3] se ajunge la relația:

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{3 \cdot k_f \cdot m}{R \cdot \rho_p \cdot V} \cdot \left[\frac{c_0 \cdot V}{m} - q_t - \frac{q_t \cdot V}{b \cdot m \cdot (q_m - q_t)} \right]$$

Înlocuind în această relație, constanta b (a izotermei lui Langmuir) conform relației [7] se ajunge la relația:

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{3 \cdot m \cdot k_f \cdot q_m}{R \cdot V \cdot \rho_p} \cdot \frac{q_e - q_t}{q_m - q_t} \cdot \left[\frac{V \cdot c_0}{m \cdot q_e} + 1 - \frac{q_t}{q_m} - \frac{q_e}{q_m} \right] = \frac{3 \cdot m \cdot k_f \cdot q_m}{R \cdot V \cdot \rho_p} \cdot \frac{q_e - q_t}{q_m - q_t} \cdot \left[\frac{V \cdot c_0}{m \cdot q_e} - \frac{q_t}{q_m} \right]$$

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{3 \cdot m \cdot k_f \cdot q_m}{R \cdot V \cdot \rho_p} \cdot \frac{q_e - q_t}{q_m - q_t} \cdot \left[\frac{V \cdot c_0}{m \cdot q_e} - \frac{q_t}{q_m} \right] \quad [8]$$

Această relație reprezintă viteza de absorbție în condițiile în care etapa determinantă de viteză este difuzia prin filmul de lichid care înconjoară particula de absorbant. Ecuația diferențială poate fi aproximată numeric prin metoda Runge-Kutta sau poate fi integrată considerând condițiile inițiale $t=0$ și $q_t=0$.

După integrare se obține relația:

$$-\left(1 - \frac{q_e}{q_m}\right) \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) - \left(\frac{V \cdot c_0}{m \cdot q_e} - 1\right) \ln\left(1 - \frac{m \cdot q_e}{V \cdot c_0} \cdot \frac{q_t}{q_m}\right) = \frac{3 \cdot m \cdot k_f}{R \cdot V \cdot \rho_p} \cdot \left(\frac{V \cdot c_0}{m \cdot q_e} - \frac{q_e}{q_m}\right) \cdot t \quad [9]$$

Se consideră notația:

$$A = \frac{3 \cdot m \cdot k_f}{R \cdot V \cdot \rho_p} \cdot \left(\frac{V \cdot c_0}{m \cdot q_e} - \frac{q_e}{q_m}\right) \quad [10]$$

Astfel relația [9] poate fi scrisă în forma:

$$A \cdot t = -\left(1 - \frac{q_e}{q_m}\right) \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) - \left(\frac{V \cdot c_0}{m \cdot q_e} - 1\right) \ln\left(1 - \frac{m \cdot q_e}{V \cdot c_0} \cdot \frac{q_t}{q_m}\right) \quad [11]$$

Cunoscând datele cinetice experimentale precum și capacitatea maximă de absorbție obținută în baza izotermei lui Langmuir se poate calcula termenul din dreapta al relației [11] pentru diferite momente de timp (pe parcursul procesului cinetic de absorbție). Variația A·t versus t poate fi utilizată pentru a evalua dacă difuzia prin film este determinată de viteză, în mod similar cu diagrama Boyd care evaluează dacă difuzia prin suprafața și porii interni ai particulei este determinantă a procesului global. Dacă variația A·t versus t trece prin origine atunci etapa lentă determinantă de viteză a procesului global de absorbție este difuzia prin filmul de lichid care înconjoară particula de absorbant. Pentru perioada inițială a procesului cinetic de absorbție (valori mici de timp t) pentru care q_t este mult mai mică decât q_e ecuația [9] poate fi scrisă în forma aproximată:

$$q_t = \frac{3 \cdot k_f \cdot c_0}{R \cdot \rho_p} \cdot t \quad [12]$$

Această relație arată că la timpii de început ai procesului cinetic de absorbție, capacitatea de absorbție crește liniar în timp, în condițiile în care etapa determinantă de viteză este difuzia prin film. Conform modelului Weber-Morris dacă etapa determinantă de viteză este difuzia prin suprafața și prin porii interni ai particulei, atunci creșterea capacității de absorbție pentru timpii de început ai procesului va fi liniară cu rădăcina pătrată a timpului. În baza acestor considerente se consideră foarte necesară și utilă monitorizarea și înregistrarea datelor cinetice experimentale pe toată durata de timp a procesului până la atingerea stării de echilibru (sau în apropierea acesteia) dar și pentru perioada de început.

12. ASPECTE TERMODINAMICE ALE PROCESELOR DE ABSORBȚIE

Termodinamica proceselor de absorbție urmărește în principal determinarea parametrilor independenți de timp care depind doar de stările inițiale și finale ale sistemelor de absorbție: variația energiei libere ΔG^0 , variațiile de entropie ΔS^0 și entalpie ΔH^0 . În cadrul izotermelor de absorbție au fost prezentate (acolo unde a fost cazul) modul de determinare și semnificația acestora.

Din punct de vedere termodinamic este deosebit de important evaluarea variației **energiei libere Gibbs** a procesului de absorbție. Aceasta evidențiază spontaneitatea și ușurința cu care se realizează acest proces. Variația energiei libere Gibbs se determină în baza valorii coeficientului de distribuție K_D care arată modul de repartizare al absorbatului între faza solidă (reprezentată de materialul absorbant) și faza lichidă (reprezentată de soluția externă care conține absorbatul).

Coeficientul de distribuție K_D (L/mol) se poate determina în baza relației:

$$K_D = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{M}$$

unde:

C_0 și C_e (mol/L) = concentrația inițială și concentrația de echilibru a absorbatului

V/M (L/kg) = este raportul dintre volumul soluției și masa absorbantului (batch factor)

Valoarea coeficientului de distribuție depinde de valoarea concentrației inițiale a absorbatului din soluție și este corelată cu valoarea concentrației de echilibru.

Parametrul termodinamic, variația energiei libere Gibbs ΔG^0 (KJ/mol) se poate determina în baza relației:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{D_0}$$

unde K_{D_0} reprezintă:

$$\lim_{q_e \rightarrow 0} \frac{q_e}{C_e} = K_{D_0}$$

Determinarea valorii lui K_{D_0} se poate realiza din ordonata la origine a variației $\ln(q_e/C_e)$ versus q_e (Guany at al., 2007).

Valoarea coeficientului de distribuție (K_{D_0}) este o măsură care indică selectivitatea, capacitatea și afinitatea unui absorbant față de un absorbat de a-l fixa prin schimb ionic.

13. ASPECTE MATEMATICE UTILIZATE ÎN MODELAREA PROCESELOR CINETICE

13.1. Tabele cu formule de derivare și integrare (i)

Nr.	Derivate	Nr.	Integrale
1	$c' = 0$	1	$\int dx = x + C$
2	$x' = 1$	2	$\int dx = x + C$
3	$\left(\frac{1}{x}\right)' = -\frac{1}{x^2}$	3	$\int x dx = \frac{x^2}{2} + C$
4	$(x^n)' = n \cdot x^{n-1}$	4	$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C$
5	$(\sqrt{x})' = \frac{1}{2 \cdot \sqrt{x}}$	5	$\int e^x dx = e^x + C$
6	$(e^x)' = e^x$	6	$\int \frac{1}{x} dx = \ln x + C$
7	$(\ln x)' = \frac{1}{x}$	7	$\int \sin x dx = -\cos x + C$
8	$(\sin x)' = \cos x$	8	$\int \cos x dx = \sin x + C$
9	$(\cos x)' = -\sin x$	9	$\int \operatorname{tg} x dx = -\ln \cos x + C$
10	$(\operatorname{tg} x)' = \frac{1}{\cos^2 x}$	10	$\int \operatorname{ctg} x dx = \ln \sin x + C$
11	$(\operatorname{ctg} x)' = -\frac{1}{\sin^2 x}$	11	$\int \frac{1}{\cos^2 x} dx = \operatorname{tg} x + C$
12	$(\arcsin x)' = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$	12	$\int \frac{1}{\sin^2 x} dx = -\operatorname{ctg} x + C$
13	$(\arccos x)' = -\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$	13	$\int \frac{x}{\sqrt{x^2-a^2}} dx = \sqrt{x^2-a^2} + C$
14	$(\operatorname{arctg} x)' = \frac{1}{x^2+1}$	14	$\int \frac{x}{\sqrt{x^2+a^2}} dx = \sqrt{x^2+a^2} + C$
15	$(\operatorname{arcctg} x)' = -\frac{1}{x^2+1}$	15	$\int \frac{x}{\sqrt{a^2-x^2}} dx = -\sqrt{a^2-x^2} + C$
16	$(\sqrt{x^2-a^2})' = \frac{x}{\sqrt{x^2-a^2}}$		
17	$(\sqrt{x^2+a^2})' = \frac{x}{\sqrt{x^2+a^2}}$		
18	$(\sqrt{a^2-x^2})' = -\frac{x}{\sqrt{a^2-x^2}}$		

13.1. Tabele formule de derivare și integrare (ii)

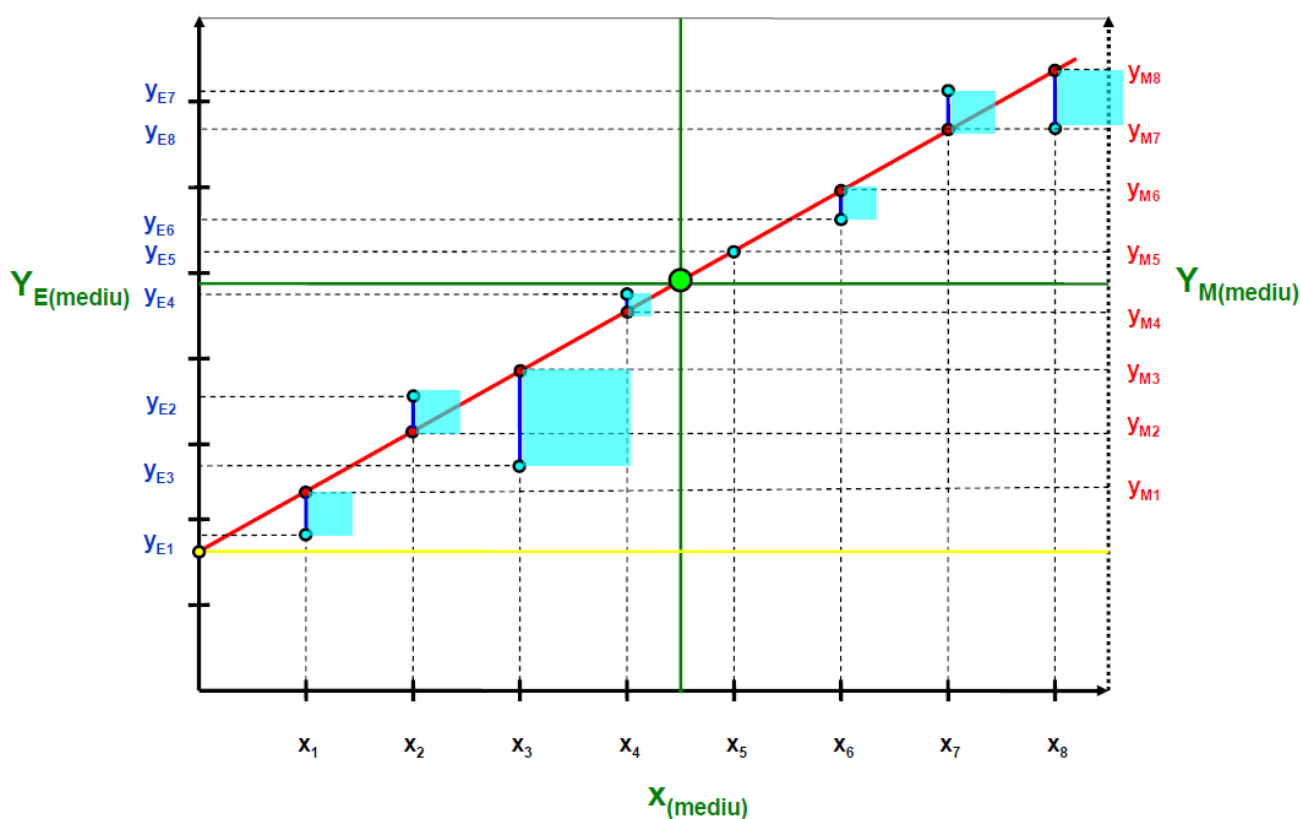
Nr.	Derivate	Nr.	Integrale
1	$(f^2)' = 2 \cdot f \cdot f'$	1	$\int f^n \cdot f' = \frac{f^{n+1}}{n+1} + C$
2	$(f^n)' = n \cdot f^{n-1} \cdot f'$	2	$\int f \cdot f' = \frac{f^2}{2} + C$
3	$\left(\frac{1}{f}\right)' = -\frac{1}{f^2} \cdot f'$	3	$\int \sqrt{f} \cdot f' = \frac{2}{3} \cdot f \sqrt{f} + C$
4	$(\sqrt{f})' = \frac{1}{2 \cdot \sqrt{f}} \cdot f'$	4	$\int e^f \cdot f' = e^f + C$
5	$(e^f)' = e^f \cdot f'$	5	$\int a^f \cdot f' = \frac{a^f}{\ln a} + C$
6	$(a^f)' = a^f \cdot \ln a \cdot f'$	6	$\int \frac{1}{f} \cdot f' = \ln f + C$
7	$(\ln f)' = \frac{1}{f} \cdot f'$	7	$\int \sin f \cdot f' = -\cos f + C$
8	$(\log_a f)' = \frac{1}{f \cdot \ln a} \cdot f'$	8	$\int \cos f \cdot f' = \sin f + C$
9	$(\sin f)' = \cos f \cdot f'$	9	$\int \operatorname{tg} f \cdot f' = -\ln \cos f + C$
10	$(\cos f)' = -\sin f \cdot f'$	10	$\int \operatorname{ctg} f \cdot f' = \ln \sin f + C$
11	$(\operatorname{tg} f)' = \frac{1}{\cos^2 f} \cdot f'$	11	$\int \frac{1}{\sin^2 f} \cdot f' = -\operatorname{ctg} f + C$
12	$(\operatorname{ctg} f)' = -\frac{1}{\sin^2 f} \cdot f'$	12	$\int \frac{1}{\cos^2 f} \cdot f' = \operatorname{tg} f + C$
13	$(\alpha \cdot f)' = \alpha \cdot f'$	13	$\int \frac{f'}{f^2 + a^2} = \frac{1}{a} \cdot \operatorname{arctg} \frac{f}{a} + C$
14	$(f + g)' = f' + g'$	14	$\int \frac{f'}{f^2 - a^2} = \frac{1}{2 \cdot a} \cdot \ln \left \frac{f-a}{f+a} \right + C$
15	$(f \cdot g)' = f' \cdot g + f \cdot g'$	15	$\int \frac{f'}{\sqrt{f^2 + a^2}} = \ln(f + \sqrt{f^2 + a^2}) + C$
16	$\left(\frac{f}{g}\right)' = \frac{f' \cdot g - f \cdot g'}{g^2}$	16	$\int \frac{f'}{\sqrt{f^2 - a^2}} = \ln(f + \sqrt{f^2 - a^2}) + C$
		17	$\int \frac{f'}{\sqrt{a^2 - f^2}} = \arcsin \frac{f}{a} + C$
		18	$\int \alpha \cdot f(x) dx = \alpha \cdot \int f(x) dx$
		19	$\int [f(x) + g(x)] dx = \int f(x) dx + \int g(x) dx$

13.2. Determinarea coeficienților modelului de regresie liniară aplicând metoda celor mai mici pătrate

Modelul liniar de regresie este foarte utilizat atât în determinarea dreptelor de calibrare necesare multor metode instrumentale de analiză (pentru a calcula concentrația unei probe necunoscute) cât și în a evalua dacă datele experimentale obținute fiteaza unul sau altul dintre diferitele modele care pot fi aduse într-o forma liniarizată.

Pentru a înțelege logica și modul de realizare a acestei metode a celor mai mici pătrate, să analizăm figura 13.2.1.

Figura nr. 13.2.1. Determinarea dreptei de calibrare prin metoda celor mai mici pătrate



Considerăm variația dintre două variabile: variabila independentă x și variabila dependentă y . Valorile individuale ale variabilei x pot fi considerate ca fiind valorile concentrațiilor unor soluții standard (soluții etalon cu concentrații cunoscute) iar valorile variabilei dependente y pot fi valori de absorbanță, transmitanță, reflectanță, intensități ale curentului electric, conductivități electrice, valori de pH (un semnal analitic caracteristic).

În cazul ideal al dependenței liniare dintre x și y , punctele corespunzătoare perechilor individuale (x_i, y_i) se vor situa pe o dreaptă de ecuație $y = a + b \cdot x$ (în figura 13.2.1. perechile de puncte și dreapta ideală sunt reprezentate cu culoare roșie). În condiții reale aceste puncte (x_i, y_{Ei}) nu vor fi coliniare datorită diferitelor erori aleatoare care afectează orice măsurătoare. În cazul nostru,

erorile de măsurare ale semnalului analitic se referă la erorile de măsurare ale variabilei dependente y . Și valorile variabilei independente x sunt afectate de prezența erorilor individuale. În cazul în care valorile variabilei x reprezintă concentrațiile unor soluții etalon, concentrațiile reale ale acestor soluții prezintă o anumită deviație de la valorile declarate. În spectrometria de absorbție atomică, în general, concentrațiile soluțiilor etalon de calibrare sunt cuprinse între 0.1 și 10 mg/L. Prepararea acestora se realizează prin realizarea unor diluții succesive ale unor soluții stock cu concentrația de 1 g/L. Din cauza erorilor care apar la diluarea acestei soluții stock, concentrațiile standardelor obținute și utilizate la calibrare vor fi foarte ușor diferite de valorile concentrațiilor calculate prin raportul de diluare. În plus, pe recipientul soluției stock nu este marcată o concentrație exactă de 1 g/L ci este marcată concentrația cu un interval de variație: 999 ± 2 mg/L. Toate aceste erori aleatoare vor influența poziția punctelor experimentale (x_i, y_{Ei}) și vor face ca aceste puncte să nu fie coliniare. În **figura 13.2.1**, punctele experimentale sunt marcate cu culoarea albastră.

În prima etapă, după prepararea soluțiilor cu concentrații cunoscute ale analitului (valorile x_i) se măsoară valorile corespunzătoare ale semnalului analitic (valorile y_{Ei}). În baza acestor puncte se pune problema trasării dreptei liniare de calibrare. Dacă un număr de 10 studenți ar trasa această dreaptă pe hârtie milimetrică utilizând liniarul, probabilitatea ca două dintre ele să fie identice ar fi foarte redusă, chiar dacă toate persoanele, în momentul în care au trasat dreapta, au avut în vedere câteva aspecte:

- cât mai multe puncte, pe cât posibil, să fie situate pe dreapta de calibrare
- numărul punctelor situate deasupra dreptei de calibrare să fie egal cu numărul punctelor situate sub această dreaptă
- distanțele dintre punctele experimentale individuale și dreaptă să fie cât mai mici

Ca observație, dacă am realiza acest “experiment” și am suprapune cele 10 drepte obținute, am observa faptul că cele mai mici diferențe se vor înregistra pe mijlocul dreptelor de calibrare iar cele mai mari diferențe se vor înregistra la capetele dreptelor.

Se pune întrebarea: pe care dintre cele 10 drepte de calibrare o vom utiliza pentru determinarea concentrației unei probe necunoscute în baza valorii semnalului analitic caracteristic măsurat? Care este cea mai bună dreaptă? Răspunsul este “nici una dintre aceste 10 drepte, cea mai bună dreaptă de calibrare va fi dreapta obținută prin aplicarea metodei celor mai mici pătrate”.

Pentru a determina cea mai bună dreaptă de calibrare, să analizăm **figura 13.2.1**. Presupunem că cea mai bună dreaptă dată de relația $y = a + b \cdot x$ este cunoscută și am trasat-o (linia roșie). Să considerăm primul punct din grafic, corespunzător variabilei x_1 . Pentru aceasta observăm două valori ale variabilei dependente: y_{E1} (determinată prin măsurătoarea experimentală) și y_{M1} (calculată în baza dreptei). În cazul în care procesul de măsurare nu ar fi afectat de prezența erorilor (caz ideal) punctul y_{E1} va aparține dreptei de calibrare. Erorile au cauzat, în varianta experimentală, deplasarea punctului ideal de pe dreaptă în afara acesteia. Pentru variabila independentă x_1 deplasarea punctului experimental y_{E1} este sub dreapta de calibrare. Diferența (eroarea) înregistrată a punctului experimental față de punctul ideal este negativă și este dată de relația:

$$E_1 = \Delta y_1 = y_{E1} - y_{M1} < 0$$

Analizând cel de-al doilea punct al drepte de calibrare (corespunzător variabilei independente x_2 , observăm ca în acest caz deplasarea punctului experimental este pozitivă:

$$E_2 = \Delta y_2 = y_{E2} - y_{M2} > 0$$

Aceste deplasări pozitive sau negative ale punctelor experimentale față de dreapta de calibrare se observă pentru toate celelalte puncte cu excepția variabilei x_5 pentru care valoarea semnalului analitic y_5 se situează aparent pe dreaptă (în acest caz $y_{E5} = y_{M5}$ iar eroarea este nulă $E_5 = \Delta y_5 = y_{E5} - y_{M5} = 0$).

Diferențele pozitive sunt anulate de diferențele negative înregistrate. În cazul în care adunăm toate aceste diferențe dintre valorile experimentale și modelate (situat pe dreapta de calibrare) se obține valoarea nulă. În orice măsurătoare realizată experimental, erorile aleatoare (întâmplătoare) pozitive vor fi anulate de erorile negative. Pentru a evalua măsura în care valorile experimentale ale semnalului analitic sunt deplasate față de dreapta de calibrare nu putem utiliza suma deplasărilor valorilor individuale, pentru ca în toate cazurile această sumă va fi nulă. În schimb, dacă vom considera pătratul acestor diferențe (suma pătratelor pe care o vom nota prin SS) vom obține o valoare care ne arată potrivirea punctelor experimentale față de dreapta de calibrare. Pătratele diferențelor dintre valorile experimentale și valorile ideale (poziționate pe dreapta de calibrare) sunt reprezentate în **figura 13.2.1**, prin intermediul pătratelor albastre. Cea mai bună dreapta de calibrare va fi dreapta de ecuație $y = a + b \cdot x$ pentru care suma pătratelor va fi minimă (SS = minim).

$$SS = \sum_{i=1}^{i=n} \Delta y_i^2 = \sum_{i=1}^{i=n} (y_{Ei} - y_{Mi})^2 = \sum_{i=1}^{i=n} [y_{Ei} - (a + b \cdot x_i)]^2 = \sum_{i=1}^{i=n} [a + b \cdot x_i - y_{Ei}]^2 = E(a, b) = \min$$

O funcție $f(x)$ înregistrează valori extreme, pentru valori ale lui x la care se anulează derivata de ordinul unu. În cazul nostru funcția de eroare $E(a, b)$ depinde de două variabile a și b . În acest caz, valoarea minimă a erorii se înregistrează la anularea derivatelor de ordinul unu în raport cu a și cu b :

$$\frac{dE}{da} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{dE}{da} = \sum_{i=1}^{i=n} 2(a + b \cdot x_i - y_i) = 0$$

$$\frac{dE}{db} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{dE}{db} = \sum_{i=1}^{i=n} 2(a + b \cdot x_i - y_i) \cdot x_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} 2(a + b \cdot x_i - y_i) = 0 \quad \sum_{i=1}^{i=n} a + \sum_{i=1}^{i=n} b \cdot x_i - \sum_{i=1}^{i=n} y_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} 2(a + b \cdot x_i - y_i) \cdot x_i = 0 \quad \sum_{i=1}^{i=n} a \cdot x_i + \sum_{i=1}^{i=n} b \cdot x_i^2 - \sum_{i=1}^{i=n} x_i \cdot y_i = 0$$

$$a \cdot \sum_{i=1}^{i=n} 1 + b \sum_{i=1}^{i=n} x_i = \sum_{i=1}^{i=n} y_i$$

$$a \cdot \sum_{i=1}^{i=n} x_i + b \cdot \sum_{i=1}^{i=n} x_i^2 = \sum_{i=1}^{i=n} x_i \cdot y_i$$

.....

Considerăm următoarele notații:

$$\alpha_1 = \sum_{i=1}^{i=n} x_i$$

$$\alpha_2 = \sum_{i=1}^{i=n} y_i$$

$$\alpha_3 = \sum_{i=1}^{i=n} x_i^2$$

$$\alpha_4 = \sum_{i=1}^{i=n} x_i \cdot y_i$$

Se obține următorul sistem de ecuații liniare:

$$\begin{cases} n \cdot a + \alpha_1 \cdot b = \alpha_2 \\ \alpha_1 \cdot a + \alpha_3 \cdot b = \alpha_4 \end{cases}$$

Soluțiile sistemului de ecuații sunt coeficienții modelului de regresie liniară a și b, adică coeficienții celei mai bune drepte de calibrare pentru care suma erorilor este minimă. Acești coeficienți se obțin cu ajutorul **metodei lui Cramer**:

$$a = \frac{\Delta_a}{\Delta}$$

$$b = \frac{\Delta_b}{\Delta}$$

unde:

$$\begin{cases} n \cdot a + \alpha_1 \cdot b = \alpha_2 \\ \alpha_1 \cdot a + \alpha_3 \cdot b = \alpha_4 \end{cases}$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} a & \alpha_1 \\ \alpha_1 & \alpha_3 \end{vmatrix} = a \cdot \alpha_3 - \alpha_1^2$$

$$\Delta_a = \begin{vmatrix} \alpha_2 & \alpha_1 \\ \alpha_4 & \alpha_3 \end{vmatrix} = \alpha_2 \cdot \alpha_3 - \alpha_1 \cdot \alpha_4$$

$$\Delta_b = \begin{vmatrix} a & \alpha_2 \\ \alpha_1 & \alpha_4 \end{vmatrix} = a \cdot \alpha_4 - \alpha_1 \cdot \alpha_2$$

Soluțiile sistemului de ecuații se pot determina și prin alte metode (substituție, reducere). În varianta Cramer, coeficienții modelului de regresie liniară se calculează în baza relațiilor:

$$a = \frac{\Delta_a}{\Delta}$$

$$b = \frac{\Delta_b}{\Delta}$$

Cu ajutorul valorilor coeficienților a (ordonata la origine) și b (panta) se poate construi dreapta de calibrare $y = a + b \cdot x$. Pentru o probă necunoscută pentru care se cunoaște valoarea semnalului analitic y se poate determina valoarea concentrației cu relația:

$$x = \frac{y - a}{b}$$

13.3. Evaluarea calității modelului de regresie liniară

Evaluarea calității modelului de regresie liniară se poate realiza într-o mulțime de variante:

- i) **valoarea erorii E a modelului** care reprezintă suma pătratelor erorilor individuale ale datelor SS, conform relației prezentate anterior
- ii) prin intermediul **valorii coeficientului de corelație Pearson**, care se calculează cu relația:

$$r(x, y) = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x - x_{med}) \cdot (y - y_{med})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} (x - x_{med})^2 \cdot \sum_{i=1}^{i=n} (y - y_{med})^2}}$$

unde: x_{med} și y_{med} reprezintă valorile mediilor aritmetice ale variabilelor independente și dependente.

Coeficientul de corelație poate lua valori pe domeniul [-1,1]. Semnul coeficientului de corelație este dat de semnul pantei (valoarea lui b) a ecuației de regresie liniară. Dacă creșterea valorii independente x_i generează o creștere a variabilei dependente y_i , valoarea coeficientului de corelație este pozitivă (panta $b > 0$). Dacă creșterea valorii variabilei independente x_i generează o scădere a variabilei dependente y_i , valoarea coeficientului de corelație este negativă (panta $b < 0$). Un coeficient unitar $r = 1$ (sau $r = -1$) indică o corelație perfectă, ceea ce înseamnă că punctele de variație ale variabilei dependente în funcție de variabila independentă se situează pe o linie dreaptă cu panta pozitivă (respectiv negativă) $SS=0$. Cu cât valorile coeficientului de corelație se apropie de valorile extreme -1 sau 1 cu atât legătura dintre variabile este mai puternică (iar valoarea erorii E mai redusă). Valorile coeficientului de corelație reprezintă o măsură de evaluare atât a erorilor cât și a liniarității curbei de calibrare.

Valoarea coeficientului de corelație Pearson poate fi supusă unui **test de semnificație statistică în baza distribuției Student**. Pentru aceasta se calculează valoarea testului Student (t) cu ajutorul relației:

$$t_c = \frac{r \cdot \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

unde: n reprezintă numărul de perechi de valori (x_i, y_i).

Numărul $df = n - 2$ are semnificația numărului gradelor de libertate. Pentru a înțelege semnificația acestuia să considerăm ca o dreaptă este determinată de un număr de 2 puncte. Orice abatere va fi influențată de creșterea numărului de puncte față de minimumul necesar. Pentru un set de date pentru care avem o medie aritmetică fixă, putem modifica toate valorile independente, mai puțin cu una, astfel încât să nu se modifice media aritmetică. Din acest motiv pentru un set de date numărul gradelor de libertate este n-1. Pentru două seturi de date numărul gradelor de libertate va fi n-2.

Valoarea calculată se compară cu valoarea tabelată $t_{p,n-2}$ a criteriului Student pentru o valoare a probabilității de P=95% (ce corespunde unui nivel al semnificației statistice $\alpha=0.05$) și $df=n-2$ grade de libertate (pentru testul bilateral).

Dacă $t_c > t_{p,n-2}$, coeficientul de corelație se consideră a fi semnificativ, între cele două variabile existând o legătură de dependență semnificativă statistic. Dacă $t_c < t_{p=0.95,n-2}$ coeficientul de corelație nu se consideră a fi semnificativ din punct de vedere statistic (pentru $\alpha < 0.05$). În acest caz se consideră că variația în valorile lui y nu este influențată de variația valorilor variabilei independente x. Semnificația statistică a coeficientului de corelație este influențată de numărul perechilor (x, y) al datelor experimentale.

13.4. Analiza ANOVA pentru modelul de regresie liniară

Mediile aritmetice ale variabilelor considerate sunt:

$$x_{med} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n} \quad y_{Emed} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} y_{Ei}}{n} \quad y_{Mmed} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} y_{Mi}}{n}$$

unde:

x_i = valorile variabilei independente x

y_{Ei} = valorile experimentale ale variabilei dependente y

y_{Mi} = valorile variabilei dependente obținute în baza modelului de regresie liniară

Observăm că media aritmetică a valorilor experimentale ale variabilei dependente este egală cu media aritmetică a valorilor modelate ale variabilei dependente și respectă ecuația de modelare (liniară de ordinul unu):

$$y_{Emed} = y_{Mmed}$$

$$y_{Emed} = a + b \cdot x_{med} \quad y_{Mmed} = a + b \cdot x_{med}$$

Valorile individuale ale variabilei independente x și ale variabilei dependente y variază în jurul valorilor medii proprii. Dacă există o legătură între cele două variabile, se pune întrebarea în ce măsură variația valorilor variabilei independente x produce modificări ale valorilor variabilei dependente y și dacă această influență în variabilitatea datelor este semnificativă din punct de vedere statistic (Mihaly Cozmuta, 2016).

Variația unei valori individuale experimentale (a variabilei dependente) y_i față de valoarea medie y_{mediu} se poate descompune în două tipuri de variații (conform figurii 13.4.1.):

i) variația valorii experimentale y_i față de valoarea obținută în baza modelului de regresie $y_{modelat}$ (abaterea erorii sau abaterea reziduală)

ii) variația valorii modelate $y_{modelat}$ față de valoarea medie a variabilei dependente y_{mediu} (abaterea explicată de modelul de regresie)

$$(y_i - y_{mediu}) = (y_{modelat} - y_{mediu}) + (y_i - y_{modelat})$$

ABATEREA
TOTALA

ABATEREA
EXPLICATĂ
DE MODELUL
DE REGRESIE

ABATEREA
ERORII
REZIDUALE

$$\sum_{i=1}^n (y_i - y_{mediu})^2 = \sum_{i=1}^n (y_{i(\text{modelat})} - y_{mediu})^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - y_{i(\text{modelat})})^2$$

SST

SSR

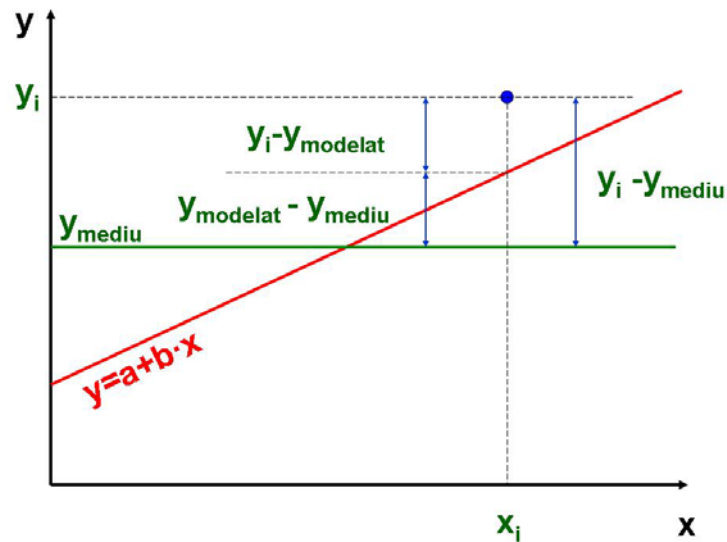
SSE

SUMA TOTALĂ
A PĂTRATELOR

SUMA PĂTRATELOR
EXPLICATĂ DE MODEL

SUMA PĂTRATELOR
ERORILOR (REZIDUALE)

Figura nr. 13.4.1. Descompunerea variației variabilei dependente



Se construiește tabelul ANOVA (a analizei de varianță):

Tabelul nr. 13.4.1. Tabelul ANOVA al modelului de regresie liniară

Sursa variației	Suma pătratelor (varianța)	Numărul gradelor de libertate			
	SS	df	MS	F	p
Modelul de regresie	$SS_{regresie} = \sum_{i=1}^n (y_{i(\text{modelat})} - y_{mediu})^2$	df1=k-1	MS1=SS1/df	F=MS1/MS2	p=FDIST(F,df1,df2)
Reziduală (eroare)	$SS_{error} = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{i(\text{modelat})})^2$	df2=n-k	MS2=SS2/df		
Totală	$SS_{total} = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{mediu})^2$	n-1			

unde:

k = numărul coeficienților modelului de regresie (pentru regresia liniară simplă $k=2$)

n = numărul perechilor experimentale de valori (x_i, y_i)

Dacă $p < 0.05$ se consideră validarea modelului de regresie considerat. Eroarea standard se poate calcula în baza relației:

$$\text{StdError} = \sqrt{\frac{SS_{error}}{n - k}}$$

Valoarea coeficientului de determinație R^2 reprezintă fracția din variația totală a variabilei dependente explicată de modelul de regresie considerat:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i \text{ modelat} - y_i \text{ mediu experimental})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i \text{ experimental} - y_i \text{ mediu experimental})^2} = \frac{SSR}{SST}$$

Modul în care modelul se potrivește datelor experimentale se poate analiza având în vedere variația erorilor (variațiile erorilor definite ca diferențele dintre valorile modelate și valorile experimentale ale variabilei dependente în funcție de variabila independentă). Dacă "norul" erorilor nu înregistrează un anumit trend pe domeniul de variație al variabilei dependente se consideră că modelul de regresie considerat este valid. Analiza erorilor se poate realiza reaplicând metoda celor mai mici pătrate, considerând în acest caz dependența liniară dintre variabila independentă x și variabila presupusă a fi în acest caz eroarea ($E = y_{Ei} - y_{Mi}$). Inexistența unei dependențe între erori și variabila independentă x va face ca atât valoarea pantei cât și a ordonatei la origine a ecuației de regresie liniară vor fi egale cu zero.

Eroarea care acționează pe direcția y se calculează cu relația:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (y_{Ei} - y_{Mi})^2}{n - 2}}$$

Deviația standard a pantei (a coeficientului b) se obține în baza relației:

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - x_{mediu})^2}}$$

Deviația coeficientului a (a ordonatei la origine, adică a valorii lui y pentru care x = 0) se determină în baza relației:

$$s_a = s_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i^2)}{n \cdot \sum_{i=1}^{i=n} (x_i - x_{mediu})^2}}$$

Cunoscând valorile coeficienților modelului de regresie liniară a și b (determinați în baza metodei celor mai mici pătrate) și valorile deviațiilor corespunzătoare s_a și s_b (prezentate anterior) se poate realiza o testare a nivelului de semnificație statistică a acestor coeficienți. Se calculează valorile coeficienților de test t_a și t_b care se transformă în nivel de probabilitate conform distribuției Student (considerând numărul gradelor de libertate al variației reziduale $df_2 = n - k$ și testul bilateral):

$$t_a = \frac{a}{S_a}$$

$$p_a = \text{tdist}(t_a, n - k, \text{two-tailed - distribution})$$

$$t_b = \frac{a}{S_b}$$

$$p_b = \text{tdist}(t_b, n - k, \text{two-tailed - distribution})$$

Dacă nivelul de semnificație statistică (p-level) este mai mic de pragul minim considerat de 0.05 se consideră faptul că valoarea coeficientului de regresie liniară (a sau b) este semnificativ din punct de vedere statistic.

Rezultatele analizei semnificației statistice a valorilor coeficienților modelului de regresie liniară se prezintă conform următorului tabel:

Tabelul nr. 13.3.1. Tabelul ANOVA pentru coeficienții modelului de regresie liniară

	Valoarea coeficientului	Eroarea standard	Coeficientul de test	Nivelul de probabilitate statistică
ordonata la origine (a)	a	$s_a = s_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i^2)}{n \cdot \sum_{i=1}^{i=n} (x_i - x_{mediu})^2}}$	$t_a = \frac{a}{S_a}$	$p_a = \text{tdist}(t_a, n - k, \text{two-tailed - distribution})$
variabila independentă x	b	$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - x_{mediu})^2}}$	$t_b = \frac{a}{S_b}$	$p_b = \text{tdist}(t_b, n - k, \text{two-tailed - distribution})$

14. ANEXE

14.1. Anexa nr. 1. CENTRALIZATOR ECUAȚII CINETICE (i)

	Reacția chimică	Ordinul de reacție	Ecuația cinetică	Profilul concentrației	Observații Timpul de înjumătățire
1 (2.1.)	$A \rightarrow \text{produși}$	0	$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot C_A^0 = k$	$C_A = C_{A0} - k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{C_{A0}}{2 \cdot k}$
2 (2.2.)	$A \rightarrow \text{produși}$	1	$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot C_A$	$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k \cdot t}$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$
3 (2.3.)	$A \rightarrow \text{produși}$	2	$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot C_A^2$	$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0} \cdot k \cdot t}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_{A0}}$
4 (2.4.)	$A \rightarrow \text{produși}$	n	$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot C_A^n$	$C_A = [C_{A0}^{1-n} + (n-1) \cdot k \cdot t]^{-\frac{1}{n-1}}$	$t_{1/2} = \frac{C_{A0}^{1-n} \cdot (2^{n-1} - 1)}{(n-1) \cdot k}$
5 (3.1.1.)	$A \leftrightarrow B$	(k ₁) n ₁ =1 (k ₂) n ₂ =1	$v = -\frac{dC_A}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B$	$C_A = C_{A0} - X_E \cdot [1 - e^{-(k_1+k_2)t}]$ $C_B = X_E \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$ $X_E = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_1 + k_2}$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1}$
6 (3.1.2.)	$A \leftrightarrow B$	(k ₁) n ₁ =0 (k ₂) n ₂ =1	$v = -\frac{dC_A}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 - k_2 \cdot C_B$	$C_A = C_{A0} - \frac{k_1}{k_2} \cdot (1 - e^{-k_2 t})$ $C_B = \frac{k_1}{k_2} \cdot (1 - e^{-k_2 t})$	$t_{1/2} = -\frac{1}{k_2} \ln \frac{2 \cdot k_1 - C_{A0} \cdot k_2}{2 \cdot k_1}$
7 (3.1.3.)	$A \leftrightarrow B$	(k ₁) n ₁ =1 (k ₂) n ₂ =0	$v = -\frac{dC_A}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot C_A - k_2$	$C_A = \frac{k_2}{k_1} + (C_{A0} - \frac{k_2}{k_1}) \cdot e^{-k_1 t}$ $C_B = (C_{A0} - \frac{k_2}{k_1}) \cdot (1 - e^{-k_1 t})$	$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{2 \cdot (C_{A0} \cdot k_1 - k_2)}{C_{A0} \cdot k_1 - 2 \cdot k_2}$
8 (3.1.4.)	$A \leftrightarrow B$	(k ₁) n ₁ =0 (k ₂) n ₂ =0	$v = -\frac{dC_A}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 - k_2$	$C_A = C_{A0} - (k_1 - k_2) \cdot t$ $C_B = (k_1 - k_2) \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{C_{A0}}{2 \cdot (k_1 - k_2)}$

14.1. Anexa nr. 1. CENTRALIZATOR ECUAȚII CINETICE (ii)

	Reacția chimică	Ordinul de reacție	Ecuația cinetică	Profilul concentrației	Observații Timpul de înjumătățire
9 (3.1.5.)	$A \leftrightarrow B$	$(k_1) \quad n_1 = n_1$ $(k_2) \quad n_2 = n_2$	$v = -\frac{dC_A}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot C_A^{n_1} - k_2 \cdot C_B^{n_2}$	$f(X) = k_1 \cdot (C_{A0} - X)^{n_1} - k_2 \cdot X^{n_2}$	Aproximarea numerică a ecuației diferențiale prin metoda Runge-Kutta (RK4)
10 (3.2.1.)	$A \rightarrow P$ $A \rightarrow R$	$(k_1) \quad n_1 = 1$ $(k_2) \quad n_2 = 1$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_A = (k_1 + k_2) \cdot C_A$	$C_A = C_{A0} \cdot e^{-(k_1+k_2)t}$ $C_P = \frac{k_1}{k_1+k_2} \cdot C_{A0} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$ $C_R = \frac{k_2}{k_1+k_2} \cdot C_{A0} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1 + k_2}$
11 (3.2.2.)	$A \rightarrow P$ $A \rightarrow R$	$(k_1) \quad n_1 = 1$ $(k_2) \quad n_2 = 0$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A + k_2$	$C_A = (C_{A0} + \frac{k_2}{k_1}) \cdot e^{-k_1 t} - \frac{k_2}{k_1}$ $C_R = k_2 \cdot t$ $C_P = C_{A0} - C_A - C_R$	$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{k_1 \cdot C_{A0} + k_2}{\frac{k_1 \cdot C_{A0}}{2} + k_2}$
12 (3.2.3.)	$A \rightarrow P$ $A \rightarrow R$	$(k_1) \quad n_1 = 0$ $(k_2) \quad n_2 = 1$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 + k_2 \cdot C_A$	$C_A = (\frac{k_1}{k_2} + C_{A0}) \cdot e^{-k_2 t} - \frac{k_1}{k_2}$ $C_P = k_1 \cdot t$ $C_R = C_{A0} - C_A - C_P$	$t_{1/2} = \frac{1}{k_2} \ln \frac{k_2 \cdot C_{A0} + k_1}{\frac{k_2 \cdot C_{A0}}{2} + k_1}$
13 (3.2.4.)	$A \rightarrow P$ $A \rightarrow R$	$(k_1) \quad n_1 = 0$ $(k_2) \quad n_2 = 0$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 + k_2$	$C_A = C_{A0} - (k_1 + k_2) \cdot t$ $C_P = k_1 \cdot t$ $C_R = k_2 \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{C_{A0}}{2(k_1 + k_2)}$
14 (3.2.5.)	$A \rightarrow P$ $A \rightarrow R$	$(k_1) \quad n_1 = n_1$ $(k_2) \quad n_2 = n_2$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A^{n_1} + k_2 \cdot C_A^{n_2}$	$f(t, C_A) = -(k_1 \cdot C_A^{n_1} + k_2 \cdot C_A^{n_2})$	Aproximarea numerică a ecuației diferențiale prin metoda Runge-Kutta (RK4)

14.1. Anexa nr. 1. CENTRALIZATOR ECUAȚII CINETICE (iii)

	Reacția chimică Ecuția cinetică	Profilul concentrației
15 (3.3.1.)	$A \rightarrow B \rightarrow C$ $(k_1) \quad n_1=1$ $(k_2) \quad n_2=1$ Ecuție diferențială de ordinul 1 neomogenă rezolvată prin metoda variației constantei $\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B$	$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot t}$ $C_B = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t})$ $C_C = C_{A0} \cdot \left[1 - e^{-k_1 \cdot t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}) \right]$ Timpul la care se atinge concentrația maximă a intermediarului B $t_{\max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$ $C_{B(\max)} = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t_{\max}} - e^{-k_2 \cdot t_{\max}})$
16 (3.3.2.)	$A \rightarrow B \rightarrow C$ $(k_1) \quad n_1 = n_1$ $(k_2) \quad n_2 = n_2$ $\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot [C_{A0}^{1-n_1} + (n_1 - 1) \cdot k_1 \cdot t]^{\frac{n_1}{1-n_1}} - k_2 \cdot C_B^{n_2}$	Aproximarea numerică a ecuației diferențiale prin metoda Runge-Kutta (RK4) $f(t, C_B) = k_1 \cdot [C_{A0}^{1-n_1} + (n_1 - 1) \cdot k_1 \cdot t]^{\frac{n_1}{1-n_1}} - k_2 \cdot C_B^{n_2}$
17 (3.4.1.)	$A \leftrightarrow B \rightarrow C$ $(k_1) \quad n_1=1$ $(k_2) \quad n_2=1$ Ecuție diferențială de ordinul 1 neomogenă rezolvată prin metoda variației constantei $-\frac{dC_B(t)}{dt} = (k_2 + k_3) \cdot C_B(t) - k_1 \cdot C_A(t)$	$C_B = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{(k_1 + k_2) \cdot (k_2 + k_3)} + \frac{k_1^2 \cdot C_{A0}}{(k_1 + k_2) \cdot (k_3 - k_1)} \cdot e^{-(k_1 + k_2) \cdot t} - \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_{A0}}{(k_2 + k_3) \cdot (k_3 - k_1)} \cdot e^{-(k_2 + k_3) \cdot t}$

14.1. Anexa nr. 1. CENTRALIZATOR ECUAȚII CINETICE (iv)

	Reacția chimică Ecuția cinetică	Profilul concentrației
18 (3.4.2.)	$A \leftrightarrow B \rightarrow C$ $(k_1) \quad n_1 = n_1$ $(k_2) \quad n_2 = n_2$ <p>Sistem de două ecuații diferențiale</p> $\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot C_B^{n_2} - k_1 \cdot C_A^{n_1} \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A^{n_1} - k_2 \cdot C_B^{n_2} - k_3 \cdot C_B^{n_3} \end{cases}$	<p>Aproximarea numerică a soluțiilor sistemului de două ecuații diferențiale prin metoda Runge-Kutta (RK4)</p> $\begin{cases} f(C_A) = k_2 \cdot C_B^{n_2} - k_1 \cdot C_A^{n_1} \\ f(C_B) = k_1 \cdot C_A^{n_1} - k_2 \cdot C_B^{n_2} - k_3 \cdot C_B^{n_3} \end{cases}$
19 (3.5.)	$A + B \rightarrow \text{produși}$ (k) $-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \cdot (E_B + C_A)$	$C_A = \frac{E_B}{\frac{C_{B0}}{C_{A0}} \cdot e^{E_B \cdot k \cdot t} - 1}$ <p>Timpu de injumatatire</p> $t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot E_B} \ln\left(2 - \frac{C_{A0}}{C_{A0} + E_B}\right)$
20 (3.6.)	$aA + bB \rightarrow cC + dD$ (k) $n = n_A + n_B$ $\frac{dC_A}{dt} = -a \cdot k \cdot C_A^{n_A} \cdot \left(\frac{b}{a} \cdot C_A + E_B\right)^{n_B}$	<p>Aproximarea numerică a ecuației diferențiale prin metoda Runge-Kutta (RK4)</p> $f(t, C_A) = -a \cdot k \cdot C_A^{n_A} \cdot \left(\frac{b}{a} \cdot C_A + E_B\right)^{n_B}$
21 (5.1.)	<p>Reacții catalitice</p> $A \rightarrow P$ (k_1) $A + C \rightarrow P + C$ (k_2) $v = v_1 + v_2 = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_A \cdot C_C = (k_1 + k_2 \cdot C_C) \cdot C_A$	$C_A = C_{A0} \cdot e^{-(k_1 + k_2 \cdot C_C)t}$

14.1. Anexa nr. 1. CENTRALIZATOR ECUAȚII CINETICE (v)

	Reacția chimică Ecuția cinetică	Profilul concentrației
22 (5.2.)	Reacții catalitice $A + B + C \rightarrow X + Y + C$ Mecanismul ii) $A + C \leftrightarrow AC$ $AC + B \rightarrow X + Y + C$	$v_A = \frac{k_2 \cdot C_{C0} \cdot C_A \cdot C_B}{C_A + \frac{k_2}{k_{11}} \cdot C_B + \frac{k_{12}}{k_{11}}}$ Aproximarea numerică a ecuației diferențiale prin metoda Runge-Kutta (RK4)
23 (5.2.)	Reacții catalitice $A + B + C \rightarrow X + Y + C$ Mecanismul iii) $A + C \leftrightarrow X + C^*$ $C^* + B \rightarrow Y + C$	$v_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_2 \cdot C_{C0} \cdot C_A \cdot C_B}{C_A + \frac{k_2}{k_{11}} \cdot C_B + \frac{k_{12}}{k_{11}} \cdot C_X}$ Aproximarea numerică a ecuației diferențiale prin metoda Runge-Kutta (RK4)
24 (5.3.)	Reacții autocatalitice $A + C \rightarrow P + C$ $v = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_C$	$C_A(t) = \frac{C_{A0} + C_{C0}}{1 + \frac{C_{C0}}{C_{A0}} \cdot e^{k \cdot (C_{A0} + C_{C0}) \cdot t}}$ $t_{\max} = \frac{1}{k \cdot (C_{A0} + C_{C0})} \cdot \ln \frac{C_{A0}}{C_{C0}}$ $C_A(\max) = \frac{C_{A0} + C_{C0}}{2}$
25 (6.1.)	Reacții enzimatice 1S $S + E \leftrightarrow E + P$ $v = -\frac{dC_S}{dt} = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}}} = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M}$	Aproximarea numerică a ecuației diferențiale prin metoda Runge-Kutta (RK4)

14.1. Anexa nr. 1. CENTRALIZATOR ECUAȚII CINETICE (vi)

	Reacția chimică Ecuția cinetică	Profilul concentrației
26 (6.2.1.)	Inhibarea competitivă a reacțiilor enzimatiche $S + E \leftrightarrow ES$ $ES \leftrightarrow E + P$ $I + E \leftrightarrow EI$	Aproximarea numerică a ecuației diferențiale prin metoda Runge-Kutta (RK4) $v = -\frac{dC_S}{dt} = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M + \frac{k_{31}}{k_{32}} \cdot k_M \cdot C_I}$
27 (6.2.2.)	Inhibarea necompetitivă a reacțiilor enzimatiche $S + E \leftrightarrow ES$ $ES \leftrightarrow E + P$ $I + ES \leftrightarrow ESI$	Aproximarea numerică a ecuației diferențiale prin metoda Runge-Kutta (RK4) $v = -\frac{dC_S}{dt} = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + k_M + \frac{k_{31}}{k_{32}} \cdot C_S \cdot C_I}$
28 (6.2.3.)	Inhibarea combinată a reacțiilor enzimatiche $S + E \leftrightarrow ES$ $ES \leftrightarrow E + P$ $E + I \leftrightarrow EI$ $ES + I \leftrightarrow ESI$	Aproximarea numerică a ecuației diferențiale prin metoda Runge-Kutta (RK4) $v = \frac{k_{21} \cdot C_{E0} \cdot C_S}{C_S + \frac{k_{41}}{k_{42}} \cdot C_S \cdot C_I + \frac{k_{31}}{k_{32}} \cdot k_M \cdot C_I + k_M}$
29 (6.3.)	Efectul pH-ului asupra reacțiilor enzimatiche $S + EH \leftrightarrow EHS$ $EHS \leftrightarrow EH + P$	Aproximarea numerică a ecuației diferențiale prin metoda Runge-Kutta (RK4) $v = \frac{\frac{k_{21} \cdot [E_0]}{1 + \frac{[H^+]}{k_{a2}} + \frac{1}{k_{b2} \cdot [H^+]}}}{1 + \frac{k_{12} + k_{21}}{k_{11}} \cdot \frac{1 + \frac{[H^+]}{k_{a1}} + \frac{1}{k_{b1} \cdot [H^+]}}{1 + \frac{[H^+]}{k_{a2}} + \frac{1}{k_{b2} \cdot [H^+]}} \cdot \frac{1}{[S]}} = \frac{v_{SH}}{1 + k_{MH} \cdot \frac{1}{[S]}}$

14.1. Anexa nr. 1. CENTRALIZATOR ECUAȚII CINETICE (vii)

	Procesul chimic	Profilul concentrației
30 (6.4.1.)	Cinetica reacțiilor enzimatiche cu două substraturi (mecanismul 1)	$v_{S_1} = \frac{C_{E0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}}{\beta_1 \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2} + \beta_3 \cdot C_{S_1} + \beta_2 \cdot C_{S_2} + \frac{k_{12}}{k_{11}} \cdot \beta_3}$
31 (6.4.2.)	Cinetica reacțiilor enzimatiche cu două substraturi (mecanismul 2)	$v_{S_1} = \frac{C_{E0} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}}{\alpha_1 \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2} + \alpha_2 \cdot C_{S_1} + \alpha_3 \cdot C_{S_2}}$
32 (7.3.)	Modelul cinetic Langmuir–Hinshelwood	$v_R = \frac{k_{FR} \cdot K_A \cdot K_B \cdot C_T^2 \cdot [C_A \cdot C_B - \frac{C_{AB}}{K}]}{[1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B + \frac{C_{AB}}{K_D}]^2}$
33 (7.4.)	Modelul cinetic Eley–Rideal	$v_R = \frac{k_{FR} \cdot K_A \cdot C_T \cdot [C_A \cdot C_B - \frac{C_{AB}}{K}]}{1 + K_A \cdot C_A + \frac{C_{AB}}{K_D}}$

14.2. Anexa nr. 2. CENTRALIZATOR IZOTERME DE ABSORBȚIE

	Denumire	Forma izotermei	Forma liniarizată		
1 (10.1.)	Izoterma lui Langmuir	$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m}$	$RL = \frac{1}{1 + C_o \cdot b}$	$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln b$
2 (10.2.)	Izoterma lui Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e$		$\Delta G^0 = -n \cdot R \cdot T$
3 (10.3.)	Izoterma Dubinin–Radushkevich	$\ln q_e = \ln X_m + \beta \cdot F^2$		$E_s = \frac{1}{\sqrt{-2 \cdot \beta}}$	
4 (10.4.)	Izoterma lui Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T}{b_t} \cdot \ln(K_t \cdot C_e)$	$q_e = \frac{R \cdot T}{b_t} \log K_t + \frac{R \cdot T}{b_t} \cdot \log C_e$		
5 (10.5.)	Izoterma BET	$q = q_m \cdot C \cdot \frac{c_e}{(1 - c_e) \cdot [1 + (C - 1) \cdot c_e]}$	$\frac{1}{q(1 - C_e)} = \frac{1}{C_e \cdot q_m \cdot C} + \frac{C - 1}{q_m \cdot C}$		

14.3. Anexa nr. 3. CENTRALIZATOR MODELE CINETICE DE ABSORBȚIE (i)

Modelul cinetic		Ecuația cinetică / Forma liniarizată			
1 (11.1.)	Modelul absorbției de pseudo ordinul unu	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 \cdot t}{2.303}$	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 \cdot t})$	
2 (11.2.)	Modelul absorbției de pseudo ordinul doi	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$	$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t}$	
3 (11.3.)	Modelul cinetic Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = a \cdot \exp(-b \cdot q_t)$	$q_t = \frac{1}{b} \ln(a \cdot b) + \frac{1}{b} \ln t$		
4 (11.4.)	Modelul cinetic difuzional Weber - Morris		$q_t = k_p \cdot t^{0.5} + I_d$	$RC(\%) = 100 \cdot \frac{I_d}{q_e}$	$D_e = \pi \left(\frac{d_p \cdot k_p}{12 \cdot q_e} \right)^2$
5 (11.5.)	Modelul difuziei prin pori	$-\ln(1 - F_t^2) = k_p \cdot t - I_F$	$\ln D_p = \ln D_0 - \frac{E_a}{R \cdot T}$	$D_0 = \frac{2.72 \cdot d^2 \cdot K \cdot T}{h} \cdot \exp \frac{\Delta S^*}{R}$	$D_p = \frac{k_p \cdot r^2}{\pi^2}$
6 (11.6.)	Modelul difuziei parabolice în pori	$F_t = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D_p \cdot t}{r^2} \right)^{1/2} - \frac{D_p \cdot t}{r^2} - \frac{1}{3 \cdot \pi^{1/2}} \left(\frac{D_p \cdot t}{r^2} \right)^{3/2}$	$\frac{1}{t} F_t = B \cdot \frac{1}{t^{1/2}} + A$		$D_p = \frac{B^2 \cdot \pi \cdot r^2}{16}$
7 (11.7.)	Modelul difuziei prin suprafață	$\alpha_t = A + \left(\frac{D}{r^2} \right)^{1/2} \cdot t^{1/2}$	$\alpha_t = A + B \cdot t^{1/2}$	$B = \left(\frac{D_s}{r^2} \right)^2$	$D_s = B^2 \cdot r^2$

14.3. Anexa nr. 3. CENTRALIZATOR MODELE CINETICE DE ABSORBȚIE (ii)

Modelul cinetic		Ecuația cinetică / Forma liniarizată			
8 (11.8.)	Modelul difuziei heterogene	$F_t = \frac{q_t}{q_e} = \frac{1}{\rho} \cdot \ln(t) + C$			
9 (11.9.)	Modelul transferului extern de masă	$\frac{dq}{dt} = K_L \cdot A \cdot (C - C_s)$	$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dq}{dt} = K_L \cdot A \cdot (C - C_s)$	$K_L = \frac{\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dq}{dt}}{A \cdot C_0} = \frac{h}{60 \cdot A \cdot C_0}$	$A = \frac{6}{\rho_b \cdot d_p}$
10 (11.10.)	Modele cinetice difuzionale în interiorul particulei	$F_t = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{D_i \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{R^2}\right) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp(-n^2 \cdot B \cdot t)$		$\frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{\pi^{3/2}} \cdot \sqrt{B \cdot t} - \frac{3}{\pi^2} \cdot B \cdot t$	
	a) aproximația Boyd și Crank		$\frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{\pi^{3/2}} \cdot \sqrt{B \cdot t}$		$D_p = \pi \left(\frac{d_p \cdot k_p}{12 \cdot q_e}\right)^2$
	b) aproximația Reichenberg				
		$\frac{q_t}{q_e} < 0.85$	$B \cdot t = \pi \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\pi}{3} \cdot \frac{q_t}{q_e}}\right)^2 = \pi \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\pi}{3} \cdot F_t}\right)^2$		
		$\frac{q_t}{q_e} > 0.86$	$B \cdot t = -\ln \frac{\pi^2}{6} - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -0.4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -0.4977 - \ln(1 - F_t)$		
	c) aproximația Vermeulen		$B \cdot t = -\ln\left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right] = -\ln[1 - F_t^2]$		
11 (11.11.)	Modelul difuziei prin film (Yao-Chen)	$\frac{dq_t}{dt} = \frac{3 \cdot k_f}{R \cdot \rho_p} \cdot (c_b - c_s)$	$A \cdot t = -\left(1 - \frac{q_e}{q_m}\right) \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) - \left(\frac{V \cdot c_0}{m \cdot q_e} - 1\right) \ln\left(1 - \frac{m \cdot q_e \cdot q_t}{V \cdot c_0 \cdot q_m}\right)$		$q_t = \frac{3 \cdot k_f \cdot c_0}{R \cdot \rho_p} \cdot t$

15. BIBLIOGRAFIE

Alkan M., Demirbas O., Alikcapa S., Dogan M. 2004. Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiotite, *Journal of Hazardous Materials*, B116, 135–145.

Apiratikul R., Pavasant P. 2008. Sorption of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ using modified zeolite from coal fly ash, *Chemical Engineering Journal*, 144, 245–258.

Argun M. E. 2008, Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 587–595.

Atkins W. 1996. *Treaty of Physical Chemistry*, Treaty of Physical Chemistry, Technical Publishing, București, 901-915.

Ayben T., Ulku S. 2004, Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity, *Applied Clay Science*, 27, 13– 19.

Bâldea I. 2002. *Cinetică chimică și mecanisme de reacție*, Presa Universitară Clujeană, Cluj Napoca, ISBN 973-610-130-4.

Bednar V., Bednar H. 1978. *Chimie fizică generală*, Editura Didactică și Pedagogică, București, ISBN 1159IPBRACH.

Binder H., Zschornig O. 2002, The effect of metal cations on the phase behavior and hydration characteristics of phospholipid membranes, *Chemistry and Physics of Lipids*, 115, 39–61.

Boyd G.E., Adamson A.W., Myers Jr.L.S. 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, II: kinetics. *Journal of American Chemical Society*, 69, 2836–2848.

Branchini B.R., Department of Chemistry, Connecticut College, New London, CT 06320 *Chemistry of Firefly bioluminescence*, <http://photobiology.info/Branchini2.html#TOP>.

Caputo D., Pepe F. 2007. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review, *Microporous and Mesoporous Materials*, 105, 222–231.

Cincotti A., Lai N., Orru R., Cao G. 2001. Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling, *Chemical Engineering Journal*, 84, 275–282.

Coruh S. 2008. The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites, *Desalination* 225, 41–57.

Diers A., Las, T., Zabair M. 2000. The use of natural zeolites from radioactive waste treatment: studies on leaching from zeolite/cement composites, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 24393, 839-841.

Dubinina M., Radushkevich L., Dubinin E.M., Radushkevich L.V., Dubinin M.M., Radushkevich M.M., Dubinin M.M., Dubinin M. 1947. Equation of the characteristic curve of activated charcoal, Proceeding of the Academy Science of the USSR, Physical Chemistry Section, 55, 331-333.

Dubinina M.M. 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface, Chemical Review, 60, 235–266.

El-Kamash A.M., Zaki A.A., Abed El Geleel M. 2005. Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A, Journal of Hazardous Materials B127, 211–220.

El-Kamash A. M., El-Gammal B., El-Sayed A.A., 2007. Preparation and evaluation of cerium (IV) tungstate powder as inorganic exchanger in sorption of cobalt and europium ions from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, 141, 719-728.

El-Khaiary M., Malash G.F. 2011. Common data analysis errors in batch adsorption studies, Hydrometallurgy, 105, 314-320.

Erdem E., Karapinar, N., Donat R. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites, Journal of Colloid and Interface Science, 280, 309–314.

Faghihian H., Ghannadi Maragheh M., Malekpour A. 2002. Adsorption of radioactive iodide by natural zeolites, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 254(3), 545–550.

Farusi G., Watt S. 2016. Living light: the chemistry of bioluminescence, Science in School, 35-36.

Freundlich H.M.F. 1906 Over the adsorption in solution, Journal of Physical Chemistry, 57, 385–470.

Gunay A., Arslankaya E., Tosun I. 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics, Journal of Hazardous Materials, 146, 362–371.

Gupta V., Mohan D., Sharma S., Park K. 1999. Removal of chromium (VI) from electroplating industry wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste material, The Environmentalist, 19, 129-136.

Hernandez M.A. 2000. Adsorption characteristics of natural erionite, clinoptilolite and modernite zeolites from Mexico, Adsorption, 6, 33-45.

Helfferich F. 1962. Ion-Exchange, McGraw-Hill, New-York, NY, pp. 260–262.

Ho Y.S., McKay G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, Trans. IChemE. 76B, 332–340.

Hui K.S., Chao C.Y.H., Kot S.C. 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, Journal of Hazardous Materials, B127, 89–101.

[Inglezakis](#) V.J., Loizidou M.M., Grigoropoulou H.P. 2004. Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility, *Journal of Colloid and Interface Science* 275, 570–576.

[Inglezakis](#) V. J., Stylianou M.A., Gkantzou D., Loizidou M.D. 2007, Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents, *Desalination* 210, 248–256.

[Jung](#) J.-Y., Pak D., Shin H.-S., Chung Y.-C., Lee S.-M. 1999. Ammonium exchange and bioregeneration of bio-flocculated zeolite in a sequencing batch reactor, *Biotechnology Letters*, 21, 289–292.

[Khan](#) A.A., Singh R.P. 1987. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn(IV) arsenosilicate in H⁺, Na⁺ and Ca²⁺ forms, *Colloids Surface* 24, 33–42.

[Kazemian](#) H., Modarres H., Mobtaker H.G. 2003. Iranian natural clinoptilolite and its synthetic zeolite P for removal of cerium and thorium from nuclear wastewaters, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 258(3), 551-556.

[Kefalas](#) P. 2006. Chemiluminescence: A tool for environmental monitoring, *Prezentare in cadrul scolii de vara "Tehnici Optoelectronice pentru Monitorizarea Mediului și Evaluarea Riscului – OTEM 2006"*, secțiunea: Optical and electrochemical sensors and instrumentation for environmental applications, din cadrul contractului de cercetare CONEEX nr. 5/2005, finanțat de la Bugetul de Stat prin Ministerul Educației și Cercetării, Centrul Național de Management Programe.

[Kesraoui](#) S., Kannagh M. 1977. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents, *Waste Management & Research*, 37(15), 383-394.

[Kiriukhin](#) M.Y., Collins K.D. 2002. Dynamic hydration numbers for biologically important ions, *Biophys. Chem.*, 99, 155–168.

[Kocaoba](#) S., Orhan Y., Akyüz T. 2007. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite, *Desalination*, 214, 1–10.

[Kosobucki](#) P., Kruk M., Buszewski B. 2008. Immobilization of selected heavy metals in sewage sludge by natural zeolites, *Bioresource Technology*, 99, 5972–5976.

[Lagergren](#) S. 1898, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kung Svenska Vetenskapsakad Handlingar* 24, 1–39.

[Langmuir](#) I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.

Li L.Y., Tazaki K., Lai R., Shiraki K., Asada R., Watanabe H., Chen M., 2008. Treatment of acid rock drainage by clinoptilolite — Adsorptivity and structural stability for different pH environments, *Applied Clay Science*, 39, 1–9.

Matis K., Zouboulis A., Gallios G., Erwe T., Bloacher C. 2004. Application of flotation for the separation of metal loaded zeolites, *Chemosphere*, 55(1), 65-72.

McKay G., Blair H.S., Garden J.R. 1982. Adsorption of dyes on chitin. 1. Equilibrium studies, *Journal of Applied Polymer Science* 27, 3043–3057.

Mihaly-Cozmuta L., Mihaly Cozmuta A., Peter A., Nicula C., Bakatula Nsimba E., Tutu H. 2012. The influence of pH on the adsorption of lead by Na-clinoptilolite: Kinetic and equilibrium studies, *Water SA*, 38, 2, 269-278.

Mihaly-Cozmuta L., Mihaly Cozmuta A., Peter A., Nicula C., Tutu H., Silipas D. 2014. Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: Equilibrium and selectivity studies, *Journal of Environmental Management*, 137, 69-80.

Mihaly-Cozmuta L. 2016. *Statistică experimentală*, U. T. Press, Cluj Napoca, ISBN 978-606-737-171-0.

Mohan D., Singh K.P. 2002. Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse – an agricultural waste, *Water Research*, 36, 2304-2318.

Murgulescu I. G., Oncesu T., Segal E. 1981. *Introducere În chimia fizică*, vol. II *Cinetică chimică și cataliză*, Editura Academiei Republicii Socialiste România, București. ISBN 626IPIBIN.

Nenitescu C. D. 1979. *Chimie generală*, Editura Didactică și Pedagogică, București. ISBN 209IP13D1918CH.

Niac G., Schonberger E. 1970. *Chimie fizică vol. III*, Editura Tehnică, București.

Olmez S.A., Akil, S., Eral M. 2004. Adsorption and thermodynamic behavior of uranium on natural zeolite, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 260(1), 119-125.

Peri J., Trgo M., Medvidovi N. 2004. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolites. Comparison of adsorption isotherms, *Water Research*, 38(7), 1893-1899.

Pietrzyk D.J., Frank C.W. 1989. *Chimie analitică*, Editura Tehnică, București. ISBN 0125551606.

Rahman R.O.A., Ibrahim H.A., Hanafy M., Abdel Monem N.M. 2010. Assessment of synthetic zeolite Na A-X as sorbing barrier for strontium in a radioactive disposal facility, *Chemical Engineering Journal*, 157, 100-112.

Rehakova M.C., Dzivak M., Rimar J., Gavalova Z. 2004. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8, 397–404.

[Reichenberg](#) D. 1953. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. *Journal of the American Chemical Society* 75, 589–597.

[Roman](#) P., [Warchol](#) J.K. 2005. Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component systems, *Water Research*, 39, 819–830.

[Scheckel](#) G.K., [Sparks](#) D. 2001. Temperature Effects on Nickel Sorption Kinetics at the Mineral-Water Interface, *Soil Science Society of America Journal*, 65, 719-728.

[Seracu](#) D. 1989. *Îndreptar de chimie analitică*, Editura Tehnică, București. ISBN 9733100935.

[Smiciklas](#) I., [Dimovic](#) S., [Plecas](#) I. 2007. Removal of Cs^{1+} , Sr^{2+} and Co^{2+} from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite, *Applied Clay Science*, 35, 139–144.

[Spencer](#) T.A., [Stephen](#) C.M. 2019. Enzymatic promiscuity and the evolution of bioluminescence, *The FEBS Journal*, 287, 2369-1380 (Federation of European Biochemical Societies).

[Sprynskyy](#) M., [Bogusław](#) B., [Artur](#) P.T., [Namiesnik](#) J. 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 21–28.

[Sprynskyy](#) M. 2009. Solid–liquid–solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite–sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1377–1383.

[Stylianou](#) M.A., [Hadjiconstantinou](#) M.P., [Inglezakis](#) V.J., [Moustakas](#) K.G., [Loizidou](#) M.D. 2007. Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 575–581.

[Temkin](#) M.I., [Pyzhev](#) V. 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta Physiochim. URSS* 12, 327–356.

[Teng](#) H., [Hsieh](#) C. 1999. Activation energy for oxygen chemisorption on carbon at low temperatures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 292–297.

[Thorne](#) N., [Inglese](#) J., [Auld](#) D.S. 2010. Illuminating Insights into Firefly Luciferase and Other Bioluminescent Reporters Used in Chemical Biology, *Chemistry & Biology*, 17, 646-657.

[Trgo](#) M., [Peric](#) J., [Medvidovic](#) N.V. 2006. Investigations of different kinetic models for zinc ions uptake by a natural zeolitic tuff, *Journal of Environmental Management* 79, 298–304.

[Trgo](#) M., [Peric](#) J., [Medvidovic](#) N.V. 2006. A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead–modified zeolite-clinoptilolite systems, *Journal of Hazardous Materials*, B136, 938–945.

[Vosmerikov](#) A. V., [Korobitsyna](#) L.L., [Arbuzova](#) N.V. 2002 Effects of the method of introducing iron and iron concentration on the acid and catalytic properties of zeolite, *Kinetics and Catalysis*, 43(2), 275–279.

Wang J., Guo X. 2020. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications and solving methods, *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156.

Wang X.-S., Huang J., Hu H.-Q., Wang J., Qin Y. 2007. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 468–476.

Weber W.J., Morris J.M. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solutions, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Eng.* 89, 31–39.

Yao C., Chen T. 2017. A film-diffusion based adsorption kinetic equation and its application, *Chemical Engineering Research and Design*, 119, 87-92.

Yousef R., El-Eswed B., Al-Muhtaseb A. 2011. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies, *Chemical Engineering Journal*, 171, 1143-1149.

Zamzow M.J., Eichbaum B.R., Sandgreen K.R., Shanks D.E. 1990. Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites, *Separation Science and Technology*, 24, 1555–1569.