

Noțiuni de cinetică chimică - aplicații

Timpul de înjumătățire, $t_{1/2}$, reprezintă timpul necesar pentru ca jumătate din cantitatea inițială de reactant să reacționeze. Expresia matematică care ține cont de faptul că acum avem jumătate din concentrația inițială de reactant, este următoarea:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Pentru o reacție cu ecuația generală:

$aA \rightarrow$ produși de reacție

și cu expresia vitezei de reacție de această formă: $v = k \cdot [A]^n$

avem tabelul de mai jos cu date despre reacțiile cu această formă generală. Reacțiile chimice care au același ordin de reacție au anumite caracteristici comune.

Ordinul de reacție	Legea vitezei de reacție	Raportul v_2/v_1 , unde: $v_1: c_1$ $v_2: c_2 = 2c_1$	Unitatea de măsură pentru k
$n = 0$	$v = k$	$v_2/v_1 = 1$, deci v nu depinde de c	mol/L·s
$n = 1$	$v = k \cdot [A]$	$v_2/v_1 = 2$, deci dublarea concentrației reactantului duce la dublarea vitezei de reacție	s^{-1}
$n = 2$	$v = k \cdot [A]^2$	$v_2/v_1 = 4$, deci la dublarea concentrației reactantului, viteza de reacție crește de 4 ori	L/mol·s

1. În unele probleme de calcul nu cunoaștem ordinul de reacție, însă ni se dă dimensiunea constantei de viteză. Astfel, putem deduce singuri ordinul de reacție.

Avem legea vitezei de reacție în forma de mai jos, și ni se dă unitatea de măsură pentru $k: s^{-1}$. Trebuie să aflăm ordinul de reacție, n .

$$v = k \cdot c^n$$

- știm că unitatea de măsură pentru viteză este mol/ L·s, iar unitatea de măsură pentru concentrație este mol/L.

$$[c]^n = \frac{[v]}{[k]} = \frac{\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{\frac{1}{\text{s}}} = \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \cancel{\text{s}}} \times \cancel{\text{s}} = \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^n = \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow n = 1$$

2. Este la fel de simplu să aflăm dimensiunea lui k în cazul în care cunoaștem ordinul de reacție.

Avem următoarea expresie a vitezei de reacție a unei reacții oarecare:

$$v = k \cdot c^2$$

- cunoaștem unitățile de măsură pentru viteză și concentrație.

$$[k] = \frac{[v]}{[c^2]} = \frac{\frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{s}}}{\frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} = \frac{\cancel{\text{mol}}}{\cancel{\text{L}} \times \text{s}} \times \frac{\text{L}^{\cancel{2}}}{\text{mol}^{\cancel{2}}} = \frac{\text{L}}{\text{mol} \times \text{s}}$$

$$\Rightarrow \text{dimensiunea lui } k \text{ este } \frac{\text{L}}{\text{mol} \times \text{s}}$$

3. Pentru o reacție chimică ce are loc între doi reactanți s-au făcut trei experimente cu diferite concentrații de reactant A și B.

$aA + bB \rightleftharpoons$ produși de reacție

Tabelul de mai jos redă variația vitezei în funcție de concentrația reactanților:

	v (mol/L·s)	A (mol/L)	B (mol/L)
Experiment 1	$6,3 \cdot 10^3$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$
Experiment 2	$1,26 \cdot 10^4$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$
Experiment 3	$1,26 \cdot 10^4$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-2}$

- care este ordinul total de reacție, n ?
- care este valoarea constantei de reacție, k ?

Expresia matematică a vitezei de reacție:

$$v = k \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B}$$

$$n = n_A + n_B$$

Înlocuim datele experimentale în expresia matematică a vitezei de reacție:

$$v_1 = 6,3 \cdot 10^3 = k \cdot [1,02 \cdot 10^{-3}]^{n_A} \cdot [1,02 \cdot 10^{-2}]^{n_B}$$

$$v_2 = 1,26 \cdot 10^4 = k \cdot [2,04 \cdot 10^{-3}]^{n_A} \cdot [1,02 \cdot 10^{-2}]^{n_B}$$

$$v_3 = 1,26 \cdot 10^4 = k \cdot [1,02 \cdot 10^{-3}]^{n_A} \cdot [2,04 \cdot 10^{-2}]^{n_B}$$

Pentru a afla ordinele parțiale de reacție, ne putem folosi de rapoarte între vitezele de reacție:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{1,26 \cdot 10^4}{6,3 \cdot 10^3} = \frac{\cancel{k} \cdot [2,04 \cdot 10^{-3}]^{n_A} \cdot \cancel{[1,02 \cdot 10^{-2}]^{n_B}}}{\cancel{k} \cdot [1,02 \cdot 10^{-3}]^{n_A} \cdot \cancel{[1,02 \cdot 10^{-2}]^{n_B}}}$$

$$\Rightarrow 2 = 2^{n_A} \Rightarrow n_A = 1$$

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{1,26 \cdot 10^4}{6,3 \cdot 10^3} = \frac{\cancel{k} \cdot \cancel{[1,02 \cdot 10^{-3}]^{n_A}} \cdot [2,04 \cdot 10^{-2}]^{n_B}}{\cancel{k} \cdot \cancel{[1,02 \cdot 10^{-3}]^{n_A}} \cdot [1,02 \cdot 10^{-2}]^{n_B}}$$

$$\Rightarrow 2 = 2^{n_B} \Rightarrow n_B = 1$$

Așadar, ordinul total de reacție este **n = 2**

Pentru calculul constantei de viteză k, înlocuim datele într-una dintre expresiile matematice ale vitezei, spre exemplu v_1 :

$$v_1 = 6,3 \cdot 10^3 = k \cdot [1,02 \cdot 10^{-3}] \cdot [1,02 \cdot 10^{-2}]$$

$$\Rightarrow k = 6,057 \cdot 10^8 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$