

## Laborator nr.1

### DETERMINAREA FUNCȚIEI VITEZĂ DE REACȚIE DIN DATE EXPERIMENTALE

Conceptul de *viteză de reacție* exprimă cantitatea de substanță care intră în reacție în unitatea de timp. Această definiție este însă ambiguă, deoarece mai multe substanțe participă la reacție, ca substanțe inițiale, ca produse intermediare sau ca produse finite.

În continuare se va încerca definirea vitezei de reacție, astfel încât aplicarea acestei noțiuni să fie cât mai semnificativă și clară. În acest scop se vor adopta un număr de definiții, legate între ele și care servesc câtorva scopuri practice bine determinate. Mai întâi se ia în considerare un singur component  $j$  și se va defini viteza în funcție de acest component.

Fie reacția singulară a cărei ecuație stoechiometrică este:

$$\sum_{j=1}^s \alpha_j A_j = 0 \quad (1)$$

O măsură a vitezei cu care reactanții se transformă în produse este dată de variația numărului de moli dintr-un component dat, determinată de reacție, raportată la unitatea de volum și unitate de timp, adică de viteza de reacție definită astfel:

$$\pm r_j = \pm \frac{\text{numar de moli de compus } j \text{ transformati}}{(\text{unitatea de volum})(\text{unitatea de timp})} = \pm \frac{dN_j}{V dt} < \text{mol} / \text{m}^3 \cdot \text{s} > \quad (2)$$

#### Definiții derivate

a) În funcție de unitatea de volum de reactor, dacă este diferită de viteza exprimată în funcție de unitatea de volum de fluid, se poate scrie:

$$\pm r'_j = \pm \frac{\text{numar de moli de compus } j \text{ transformati}}{(\text{unitatea de volum de reactor})(\text{unitatea de timp})} = \pm \frac{dN_j}{V_R dt} < \text{mol} / \text{m}^3_{\text{reactor}} \cdot \text{s} > \quad (3)$$

b) În funcție de unitatea de suprafață în sisteme de două fluide sau în funcție de unitatea de suprafață de solid în sisteme gaz-solid:

$$\pm r''_j = \pm \frac{\text{numar de moli de compus } j \text{ transformati}}{(\text{unitatea de suprafata})(\text{unitatea de timp})} = \pm \frac{dN_j}{S dt} < \text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{s} > \quad (4)$$

c) În funcție de unitatea de masă de catalizator, în sistemele catalitice:

$$\pm r_j^m = \pm \frac{\text{numar de moli de compus } j \text{ transformati}}{(\text{unitatea de masa de catalizator})(\text{unitatea de timp})} = \pm \frac{dN_j}{Wdt} < \text{mol} / \text{kg} \cdot \text{s} > \quad (5)$$

Relația de definiție (2) se folosește mai ales în scopuri didactice, științifice; relația (3) servește pentru anumite considerente economice, iar relațiile (4) și (5) se folosesc în cazul reacțiilor de suprafață, catalitice.

Deoarece, din punct de vedere fizic, viteza de reacție trebuie să fie întotdeauna un număr pozitiv, în ecuația (2) se va lua **semnul (+) pentru produse de reacție** (pentru care  $dN_j > 0$ ) și **semnul minus, pentru reactanți** (pentru care  $dN_j < 0$ ). Viteza de reacție poate fi, deci, determinată în principiu prin diferențierea curbei de variație a numărului de moli a unei specii participante la reacție, în timp, raportată la volumul amestecului de reacție.

În definițiile anterioare s-a preferat notarea vitezei de reacție cu  $r$  ca în literatura de specialitate străină, deoarece astfel capătă o semnificație mai apropiată de sensul real al noțiunii - măsură a transformării chimice (a unei schimbări, în general) și nu o măsură a unei deplasări în sens mecanic. (În engleză *rate* = viteza unei transformări, spre deosebire de *velocity*, *speed* = viteza de deplasare a unui corp).

Viteza de reacție poate fi exprimată și în termeni de concentrație:

$$r_j = \pm \frac{dN_j}{Vdt} = \pm \frac{d(VC_j)}{Vdt} = \pm \left( \frac{dC_j}{dt} + \frac{C_j}{V} \frac{dV}{dt} \right) = \pm \left( \frac{dC_j}{dt} + C_j \frac{d \ln V}{dt} \right) \quad (6)$$

Pentru cazul în care volumul este constant ( $V = \text{const.}$ ), avem:

$$r_j = \pm \frac{dC_j}{dt} = \pm \dot{C}_j \quad (7)$$

### Natura funcției vitează de reacție

Viteza de reacție depinde de starea sistemului reactant, reprezentată prin temperatura și compoziția acestuia. Această dependență, în general, se poate exprima astfel:

$$-r_j = F(T, C) \quad (8)$$

în care  $C$  este vectorul de compoziție al sistemului, format din concentrațiile celor  $S$  componenți și definit prin:

$$C = \begin{Bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ C_s \end{Bmatrix} \quad (9)$$

Din considerente fizice se admite că funcția  $F$  este un produs de două funcții:

$$-r_j = f_1(T) \cdot f_2(C) \quad (10)$$

prima furnizând dependența de temperatură, fiind o exponențială (bazată pe legea lui Arrhenius), iar a doua un produs de concentrații. Astfel, în final se poate scrie:

$$-r_j = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \prod_{i=1}^S C_i^{n_i} \quad (11)$$

cu:

$$\sum_{i=1}^S n_i = n \quad (12)$$

în care  $n_i$  sunt ordinele parțiale, iar  $n$  ordinul global de reacție.

Dacă temperatura este constantă, ecuația (11) devine:

$$-r_j = k C_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3} \dots C_S^{n_S} \quad (13)$$

Funcția viteză de reacție poate fi exprimată și în funcție de presiuni parțiale, cu modificarea corespunzătoare a valorii constantei  $k$  și a unităților de măsură ale acesteia.

Constanta  $k$  se mai numește *viteză specifică de reacție*, deoarece este viteza de reacției pentru concentrații egale cu unitatea.

Funcția viteză de reacție nu poate fi determinată *a priori* pe baza legilor și conceptelor științifice cunoscute. Deci nu pot fi determinați *a priori* parametrii  $k_0$ ,  $E$  și  $n_j$ , decât prin prelucrarea unor date experimentale asupra temperaturii și compoziției sistemului de reacție. Pentru aceasta se pot folosi metode ca regresia liniară sau neliniară.

## Determinarea vitezei de reacție din date experimentale

Pentru a determina funcția viteză de reacție din date experimentale se pleacă de la forma generală a funcției dată de ecuația (11). Dacă considerăm cazul unei reacții neizoterme (pentru a evita considerarea și a temperaturii ca parametru variabil ceea ce ar conduce la schimbarea modului de abordare a problemei, ea devenind neliniară) atunci funcția viteză de reacție va avea forma dată de ecuația (12). A determina viteza de reacție din date experimentale înseamnă că, dispunând de seturi de date (tablouri de date) referitoare la variația vitezei de reacție în funcție de concentrațiile componentelor din sistem (deci de vectorul de compoziție al sistemului) să putem determina *expresia constantei vitezei de reacție și ordinele parțiale de reacție*.

Determinarea parametrilor funcției (12) pare, la prima vedere, o problemă complicată. Dacă însă se analizează o funcție de tipul:

$$y = a + b x \quad (14)$$

pentru care știm să determinăm parametrii constatăm că singura diferență între această problemă și problema funcției viteză de reacție este că cea de-a doua este neliniară.

În cazul funcției (14) (care, de altfel, reprezintă ecuația unei drepte) parametrii  $a$  și  $b$  se pot determina din reprezentarea grafică din fig. 1 a unor date experimentale de tipul celor din tabelul 2,  $a$  fiind ordonata la origine, iar  $b$  se determină cu relația  $\tan \alpha = b$ .

Tabelul 2

$x$	$y$
$x_1$	$y_1$
$x_2$	$y_2$
$\cdot$	$\cdot$
$\cdot$	$\cdot$
$\cdot$	$\cdot$
$x_N$	$y_N$

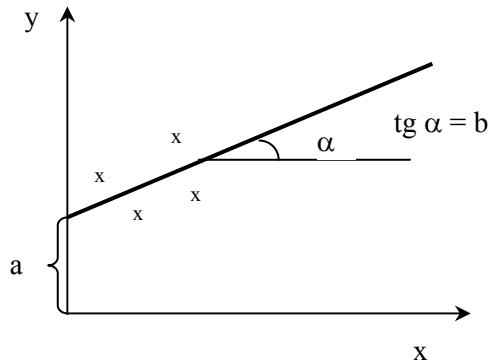


Fig.1. Reprezentarea grafică a datelor din tab.1 conform ec. (14)

Liniarizarea funcției (12) se poate realiza prin logaritmare:

$$\underbrace{\log(-r_j)}_y = \underbrace{\log k}_{b_0} + \underbrace{\alpha_1}_{b_1} \underbrace{\log C_1}_{x_1} + \underbrace{\alpha_2}_{b_2} \underbrace{\log C_2}_{x_2} + \dots \quad (15)$$

Deci:

$$y = b_0 + \sum b_i x_i \quad (16)$$

În cazul în care problema nu poate fi vizualizată în spațiu și nu putem folosi calea grafică, se poate folosi principiul analitic. Să vedem care a fost principiul pe baza căruia am trasat cea mai bună dreaptă în figura de mai sus. Principiile posibile sunt următoarele:

- suma lungimii segmentelor de la punct la dreaptă trebuie să fie minimă:

$$E_l = \sum |d_i| = \min \quad (17)$$

- numărul de puncte situate de o parte și de alta a dreptei să fie egale.

Din primul principiu, relația (1.51) apare o *problemă de optim* referitoare la găsirea minimului unei funcții:

$$E_l = \sum |d_i| = \sum |(y_e - y_c)| = \sum |(y_e - b_0 - b_1 x_1 - \dots)| = \min \quad (18)$$

Însă în cazul ecuațiilor cu module apar dificultăți privind abordarea în diferite situații. Pentru a evita aceste probleme s-a introdus o nouă funcție:

$$E_i = \sum d_i^2 = \min \quad (19)$$

care exprimă următorul principiu de trasare a celei mai bune drepte: *suma pătratelor distanțelor de la puncte la dreaptă trebuie să fie minimă*. Acest principiu este cunoscut sub numele de *principiul celor mai mici pătrate* și a fost introdus pentru prima dată de către *Gauss* în secolul al XVIII-lea.

În acest caz problema devine o problemă clasică de optim. Trebuie, deci, să găsim condițiile în care este îndeplinită condiția din relația (1.53), adică:

$$\sum (y_e - b_0 - b_1 x_1 - \dots)^2 = \min \quad (20)$$

Pentru a rezolva această problemă trebuie să dispunem de un set de date experimentale asemănător celui din tabelul 3:

Tabelul 3

X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	.....	X <sub>m</sub>	y
X <sub>11</sub>	X <sub>12</sub>	X <sub>13</sub>	.....	X <sub>1m</sub>	Y <sub>1</sub>
X <sub>21</sub>	X <sub>22</sub>	X <sub>23</sub>	.....	X <sub>2m</sub>	Y <sub>2</sub>
.	.	.	.....	.	.
.	.	.		.	.
.	.	.		.	.
X <sub>N1</sub>	X <sub>N2</sub>	X <sub>N3</sub>	.....	X <sub>Nm</sub>	Y <sub>N</sub>

Condiția de extrem devine:

$$\begin{cases} \frac{\partial E}{\partial b_0} = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial b_1} = 0 \\ \vdots \\ \frac{\partial E}{\partial b_m} = 0 \end{cases} = \begin{cases} 2\sum (y_e - b_0 - b_1 x_1 - \dots)(-1) = 0 \\ 2\sum (y_e - b_0 - b_1 x_1 - \dots)(-x_1) = 0 \\ \vdots \\ 2\sum (y_e - b_0 - b_1 x_1 - \dots)(-x_m) = 0 \end{cases} \Rightarrow \quad (21)$$

$$\begin{cases} \sum b_0 + b_1 \sum x_1 + b_2 \sum x_2 + \dots + b_m \sum x_m = \sum y \\ b_0 \sum x_1 + b_1 \sum x_1^2 + b_2 \sum x_1 x_2 + \dots + b_m \sum x_1 x_m = \sum x_1 y \\ \vdots \\ b_0 \sum x_m + b_1 \sum x_1 x_m + b_2 \sum x_2 x_m + \dots + b_m \sum x_m^2 = \sum x_m y \end{cases}$$

Acest sistem de ecuații poate fi scris și în formă matricială:

$$\begin{pmatrix} \sum 1 & \sum x_1 & \sum x_2 & \cdots & \sum x_m \\ \sum x_1 & \sum x_1^2 & \sum x_1 x_2 & \cdots & \sum x_1 x_m \\ \sum x_2 & \sum x_2 x_1 & \sum x_2^2 & \cdots & \sum x_2 x_m \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sum x_m & \sum x_m x_1 & \sum x_m x_2 & \cdots & \sum x_m^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum y \\ \sum x_1 y \\ \sum x_2 y \\ \vdots \\ \sum x_m y \end{pmatrix} \quad (22)$$

Sistemul (22) poartă numele de *sistem de ecuații normale*. Se poate observa cu ușurință că, exceptând prima linie și prima coloană, toate celelalte elemente ale matricii sunt produse scalare de tipul  $\sum x_i x_j$ . Pentru ușurința calculului elementele de acest tip pot fi simbolizate utilizând numai indicii vectorilor respectivi:  $\sum x_i x_j = (i, j)$ . Pentru a simetriza matricea se introduce o nouă variabilă (fictivă),  $x_0$  care, în toate cazurile, are valoarea 1 și deci nu modifică valoarea finală a funcției. În acest caz ecuația (16) devine:

$$y = b_0 x_0 + b_1 x_1 + \cdots = \sum_{i=1}^m b_i x_i \quad (23)$$

iar sistemul de ecuații normale ia forma generală:

$$\begin{pmatrix} \sum x_0^2 & \sum x_0 x_1 & \sum x_0 x_2 & \cdots & \sum x_0 x_m \\ \sum x_1 x_0 & \sum x_1^2 & \sum x_1 x_2 & \cdots & \sum x_1 x_m \\ \sum x_2 x_0 & \sum x_2 x_1 & \sum x_2^2 & \cdots & \sum x_2 x_m \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sum x_m x_0 & \sum x_m x_1 & \sum x_m x_2 & \cdots & \sum x_m^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ \cdots \\ b_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum x_0 y \\ \sum x_1 y \\ \sum x_2 y \\ \cdots \\ \sum x_m y \end{pmatrix} \quad (24)$$

sau, și mai general, exprimat prin indici:

$$\begin{pmatrix} (0,0) & (0,1) & (0,2) & \cdots & (0,m) \\ (1,0) & (1,1) & (1,2) & \cdots & (1,m) \\ (2,0) & (2,1) & (2,2) & \cdots & (2,m) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ (m,0) & (m,1) & (m,2) & \cdots & (m,m) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ \cdots \\ b_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (0,y) \\ (1,y) \\ (2,y) \\ \cdots \\ (m,y) \end{pmatrix} \quad (25)$$

Se poate observa că fiecare linie a acestui sistem de ecuații se construiește ca produs scalar a unei coloane din tabelul de date experimentale cu celelalte coloane. Matricea fiind simetrică este suficient să se construiască prin calcul doar jumătate, cealaltă jumătate construindu-se prin simetrie.

Deci, pentru a determina coeficienții de regresie  $b_0, b_1, b_2, \dots, b_m$  plecând de la un tablou de date experimentale, format din coloane ale valorilor variabilelor independente  $x_0, x_1, x_2, \dots, x_m$  și o coloană cu valorile variabilei dependente  $y$ , se procedează în modul următor:

- se construiește matricea coeficienților sistemului de ecuații normale înmulțind coloanele variabilelor  $x_i$ , între ele începând cu prima coloană și obținând elementele de tipul  $\sum x_i x_j = (i, j)$ ;

- se construiește vectorul termenilor liberi înmulțind coloanele variabilelor  $x_l$  cu coloana variabilelor  $y$  și obținând elementele de tipul:  $\sum x_i y = (i, y)$ ;
- se rezolvă sistemul de ecuații printr-o metodă convenabilă, de exemplu prin inversarea matricii termenilor liberi și înmulțirea inversei cu vectorul termenilor liberi.

Putem scrie și în modul următor:

$$X^T X \cdot B = X^T Y; \Rightarrow B = (X^T X)^{-1} \cdot X^T Y \quad (26)$$

Dacă analizăm matricea  $XX$  se poate observa că toate elementele acesteia sunt diferite de zero deoarece variabilele considerate sunt concentrații, temperaturi, mărimi de material care sunt pozitive și care înmulțite scalar dau numere pozitive. În cazul unui număr mare de variabile problema se complică și rezolvarea sistemului de ecuații normale necesită timp. O altă problemă care poate să apară este legată de faptul că ecuația de regresie obținută poate da rezultate eronate pe o anumită parte a domeniului experimental (funcția obținută să nu fie definită pe întreg domeniul experimental). Acest aspect reprezintă deficiența majoră a prelucrării unui set de date experimentale culese la întâmplare. O altă deficiență este legată de faptul că pentru un număr mare de variabile este necesar un număr mare de experiențe practice pentru a obține o precizie suficient de mare în determinarea coeficienților de regresie, ceea ce implică consum mare de timp, materiale și energie. Eliminarea acestor deficiențe poate fi realizată prin realizarea experiențelor într-un mod programat.

O analiză de regresie nu se încheie, însă, cu determinarea coeficienților de regresie. Pentru completarea ei este necesar să se testeze semnificația coeficienților de regresie și a ecuației globale obținute. Pentru aceasta se efectuează *testul Student t* și *testul F*, care se calculează astfel:

a) testul  $t$  se calculează cu relația:

$$t_{ic} = \frac{|b_i|}{s_{b_i}} \quad (27)$$

în care  $s_{b_i}$  reprezintă eroarea standard a coeficientului  $b_i$  și se calculează cu relația:

$$s_{b_i} = s \sqrt{(X^T X)^{-1}_{ii}} \quad (28)$$

în care  $s$  reprezintă eroarea standard de observație care este aproximativ egală cu media dispersiei abaterii de la regresie iar  $(X^T X)^{-1}_{ii}$  este elementul de la intersecția liniei  $i$  cu coloana  $i$  din matricea inversată. Dacă valoarea calculată a testului  $t$  este mai mare sau egală cu valoarea tabelată pentru  $(N-1-M)$  grade de libertate și o probabilitate  $(1-\alpha)$  deci:  $t_{ic} \geq t_{tab}$  pentru  $(N-1-M, 1-\alpha)$  atunci coeficientul de regresie corespunzător este considerat semnificativ ( $b_i \neq 0$ ). În caz contrar el este considerat nesemnificativ ( $b_i = 0$ ).

Pentru a testa semnificația globală a ecuației de regresie se întocmește tabelul de analiză dispersională:

Tabelul 4

Sursa dispersiei S.D.	Grade de libertate G.L.	Sumă de pătrate S.P.	Media pătratelor M.P.	Testul F calculat
Regresie	M	$B^T \cdot X^T Y$	$\frac{B^T \cdot X^T Y}{M}$	$\frac{B^T \cdot X^T Y (N-1-M)}{M(Y^T Y - B^T \cdot X^T Y)}$
Abatere	N-1-M	$Y^T Y - B^T \cdot X^T Y$	$\frac{Y^T Y - B^T \cdot X^T Y}{N-1-M}$	
<b>Total</b>	N-1	$Y^T Y$		

în care M reprezintă numărul de variabile independente (fără  $x_0$ ), N – numărul total de experiențe iar  $Y^T Y = \sum y^2$ .

Dacă valoarea calculată a testului  $F$  este mai mare sau egală cu valoarea tabelată pentru  $\nu_1, \nu_2$  grade de libertate asociate dispersiei de la numărător, respectiv numitor și o probabilitate  $(1-\alpha)$  atunci regresia este considerată semnificativă.

Se poate calcula și coeficientul de determinare:

$$R^2 = \frac{SP_{regresie}}{SP_{total}} \in [0,1] \quad (29)$$

Pentru ca precizia să fie cât mai mare, trebuie ca  $R^2 \rightarrow 1$ . În toate aceste relații  $\alpha$  reprezintă pragul de semnificație și are valori cuprinse între 0,01 și 0,05.

### Aplicație MathCad