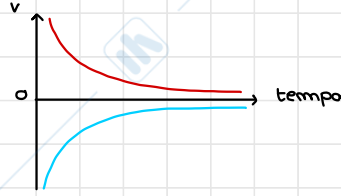
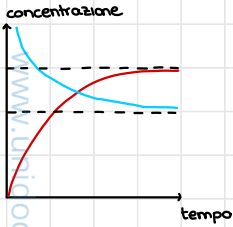


CINETICA CHIMICA

- cinetica chimica = studio delle velocità e dei meccanismi di reazione
- velocità di reazione influenzata da T e catalizzatori
- la velocità di una reazione chimica dipende dal percorso della reazione, da quali legami si rompono, quali si formano e in quale ordine
- contiene informazioni fondamentali per la comprensione dei meccanismi di reazione



- V scomparsa reagenti $\rightarrow \frac{d[N_2O_4]}{dt}$
- V comparsa prodotti $\rightarrow \frac{d[NO_2]}{dt}$

velocità di reazione \rightarrow variazione in funzione del tempo, della concentrazione di reagenti e prodotti, normalizzando i coefficienti stechiometrici

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ velocità $= -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$

velocità di reazione media \rightarrow rapporto tra variazione di concentrazione molare (di un R o di un P) e l'intervallo di tempo

velocità media di consumo R $= -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$ velocità media di formazione P $= \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$

la maggior parte delle reazioni rallenta man mano che i reagenti si consumano

VELOCITÀ ISTANTANEA di reazione \rightarrow pendenza della retta tangente al grafico concentrazione / tempo

le reazioni avvengono per collisione fra molecole, aumentando la concentrazione cresce anche il numero di urti

\rightarrow la velocità di reazione cresce all'aumentare della concentrazione dei reagenti

se la reazione avviene per urti tra molecole la velocità di reazione aumenta linearmente con la concentrazione di ciascuno dei due reagenti

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ equazione cinetica $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$ k = costante cinetica o velocità specifica

- α = ordine della reazione rispetto al reagente A
- β = ordine della reazione rispetto al reagente B
- $\alpha + \beta$ = ordine totale della reazione

REAZIONE DI ORDINE ZERO \rightarrow la velocità è indipendente dalla concentrazione di reagente

- l'ordine della reazione è determinato per via sperimentale → non è prevedibile dalla stechiometria della reazione

REAZIONI 1° ORDINE $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k dt \rightarrow \int_{[A^0]}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt = -kt$
 $\ln[A] = \ln[A^0] - kt$
 $\ln \frac{[A]}{[A^0]} = -kt \rightarrow \frac{[A]}{[A^0]} = e^{-kt} \rightarrow [A] = [A^0]e^{-kt}$ **DECADIMENTO ESPONENZIALE**

TEMPO DI DIMEZZAMENTO

- tempo necessario affinché la sua concentrazione diminuisca fino alla metà del suo valore iniziale

$\ln[A] = \ln[A^0] - kt \rightarrow [A]_{t=0.5} = \frac{1}{2}[A^0]$
 $\ln \frac{1}{2}[A^0] = \ln[A^0] - kt_{0.5}$
 $\ln \frac{[A^0]}{2} = \ln[A^0] - kt_{0.5} \rightarrow t_{0.5} = \frac{\ln 2}{k}$ → indipendente da $[A^0]$ per 1° ordine

- ordine di reazione e k cinetica normalmente incogniti

- molte reazioni di decadimento nucleare hanno ordine di reazione 1 e quindi $t_{0.5}$ è indipendente dalla $[A]$

→ v dipende da instabilità intrinseca della specie, non da tutti con altre

REAZIONI 2° ORDINE $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt \rightarrow \int_{[A^0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt = -kt$
 $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A^0]} = kvt \rightarrow [A] = \frac{[A^0]}{1 + kt[A^0]}$

TEMPO DI DIMEZZAMENTO

per una reazione di 2° ordine → $t_{1/2} = \frac{1}{k[A^0]}$

- tutte le reazioni sono il risultato di diversi stadi consecutivi che chiamiamo **REAZIONI ELEMENTARI** (stadi)

- le reazioni elementari avvengono per collisione tra molecole

- per tali reazioni la stechiometria determina direttamente l'equazione cinetica

- **INTERMEDIO DI REAZIONE** → una specie che svolge un ruolo nel corso della reazione ma non figura nell'equazione chimica della reazione complessiva

- le reazioni elementari si classificano in base alla loro **MOLECOLARITÀ** → numero di molecole (ioni, atomi) che partecipano a una data reazione elementare

- **REAZIONE UNIMOLECOLARE** → coinvolge una sola molecola di reagente
- **REAZIONE BIMOLECOLARE** → avviene attraverso la collisione di due specie di reagente
- **REAZIONE TRIMOLECOLARE** → reazione elementare che richiede l'urto simultaneo fra tre molecole
→ poco comuni
- moleolarità massima sperimentale → 3
- reazioni elementari unimolecolari presentano una legge cinetica del primo ordine
- reazioni elementari bimolecolari hanno una legge cinetica del secondo ordine

- **VELOCITÀ NETTA DI FORMAZIONE** → somma delle velocità di tutte le reazioni elementari che determinano la sua formazione meno le velocità di tutte le reazioni elementari che portano alla sua scomparsa

- gli intermedi non figurano mai nella legge cinetica complessiva di una molecola
- **APPROSSIMAZIONE STATO STAZIONARIO** → qualsiasi intermedio si mantiene a una concentrazione bassa e costante durante la reazione → gli intermedi sono così reattivi che reagiscono non appena si formano → concentrazione di intermedio è costante e la velocità netta di formazione è zero

- **PRE-EQUILIBRIO** → stabilito da reagenti e l'intermedio
→ l'intermedio si forma e si mantiene tramite una veloce reazione di formazione e la sua reazione opposta

- lo stadio elementare più lento è quello che governa la velocità globale di formazione dei prodotti → è detto **STADIO CINEMATICAMENTE DETERMINANTE (SCD)**

- **EQUILIBRIO** → reazione complessiva diretta è uguale alla velocità della reazione complessiva inversa

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = k \quad \begin{array}{l} A + B \rightarrow C + D \\ C + D \rightarrow A + B \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \text{velocità} = k_v [A][B] \\ \text{velocità} = k_v' [C][D] \end{array} \right\} \text{equilibrio} \quad k_v [A][B] = k_v' [C][D]$$

$$\frac{k_v}{k_v'} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \rightarrow k = \frac{k_v}{k_v'}$$

se $k_v > k_v' \rightarrow k \gg 1 \rightarrow$ prodotti sono favoriti

se $k_v < k_v' \rightarrow k \ll 1 \rightarrow$ reagenti sono favoriti

per reazioni a più stadi → $k = \frac{k_1}{k_1'} \times \frac{k_2}{k_2'} \times \dots$

REAZIONI A CATENA

- in una reazione a catena un intermedio altamente reattivo reagisce generando un altro intermedio altamente reattivo che a sua volta reagisce per produrne un altro e così via

- intermedio di reazione (**PORTATORE DI CATENA**) è un radicale e la reazione è chiamata **REAZIONE A**

CATENA RADICALICA

- il primo stadio di qualsiasi reazione a catena si chiama **INIZIO** → corrisponde alla formazione dei portatori di catena (spesso si usa calore o luce)

- dopo ci sono le reazioni elementari di propagazione della catena

- la reazione elementare che interrompe la catena (**REAZIONE DI TERMINAZIONE**) si verifica quando i portatori di catena si combinano per formare i prodotti

- le esplosioni avvengono quando si verifica una ramificazione della catena

EQUAZIONE DI ARRHENIUS → $\ln k_v = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ } A = fattore pre-esponenziale
 → $k_v = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ } E_a = ENERGIA di ATTIVAZIONE

- parametri di Arrhenius
- determinati sperimentalmente
- indipendenti dalla temperatura
- dipendono dalla reazione in esame
- per determinarli si utilizza il grafico di Arrhenius di $\ln k$ in funzione di $\frac{1}{T}$

- quanto maggiore è l'energia di attivazione, tanto più la costante cinetica dipende dalla temperatura

temperatura T₁ → $\ln k_{v1} = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$ }
 temperatura T₂ → $\ln k_{v2} = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$ } $\ln k_{v2} - \ln k_{v1} = -\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1} \rightarrow \ln \frac{k_{v2}}{k_{v1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

- se T₂ > T₁ → k_{v2} > k_{v1}
- quanto maggiore è E_a tanto maggiore è $\ln \frac{k_{v2}}{k_{v1}}$

TEORIA DEGLI URTI

- se due molecole si urtano con un'energia inferiore a un determinato valore di energia cinetica, rimbalzano e tornano indietro
- se due molecole si urtano con un'energia superiore a un determinato valore di energia cinetica, i legami dei reagenti possono rompersi e se ne possono formare di nuovi dando origine ai prodotti
- la **FREQUENZA D'URTO** (numero di urti al secondo) tra le molecole A e B di un gas alla temperatura T è ricavabile dal modello cinetico dei gas

$$\rightarrow \text{frequenza d'urto} = \sigma \bar{v}_{rel} N_A^2 [A][B]$$

σ = sezione d'urto = area che la molecola espone come bersaglio durante l'urto

\bar{v}_{rel} = velocità media relativa → velocità media alla quale le molecole si avvicinano tra loro in un gas

si calcola moltiplicando ogni possibile velocità per la frazione di molecole che possiedono quella velocità e poi sommando i prodotti

$$\bar{v}_{rel} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right) \quad \text{e} \quad M = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

- solo gli urti violenti possono provocare una reazione → oltre requisiti energetici ci sono anche requisiti geometrici affinché un urto sia efficace

La costante cinetica è $k_v = \sigma \bar{v}_{rel} N_A^2 e^{-\frac{E_{min}}{RT}} = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

- A = fattore pre-esponenziale → misura della velocità con la quale le molecole si urtano
- E_a = energia di attivazione → energia cinetica minima affinché l'urto provochi una reazione

- alcune reazioni termodinamicamente spontanee non avvengono a velocità apprezzabile perché la loro energia di attivazione è così elevata che quasi nessun urto tra i reagenti provoca una reazione

- **PROFILO DI REAZIONE** → grafico usato per rappresentare i cambiamenti di energia che si verificano nel corso di una reazione

- se la reazione è endotermica nella reazione diretta, l'energia di attivazione della reazione diretta è maggiore di quella della reazione inversa

- se la reazione è esotermica nella reazione diretta, l'energia di attivazione della reazione diretta è minore di quella della reazione inversa

- la costante cinetica sperimentale risulta di solito minore di quella prevista dalla teoria degli urti
 - ↳ la velocità di reazione è influenzata dall'orientamento relativo delle molecole durante la collisione
 - ↳ la dipendenza dall'orientamento relativo è chiamato **REQUISITO STERICO**
 - ↳ fattore empirico P → Fattore sterico

- la teoria più generale è detta **TEORIA DELLO STATO DI TRANSIZIONE**

- essa suggerisce un modo per calcolare la costante cinetica anche quando i requisiti sterici sono significativi
- due molecole si avvicinano l'una all'altra distorcendosi nell'incontro
 - ↳ la distorsione si verifica solo se le due molecole di reagente si incontrano ricevendo una spinta particolarmente forte dalle molecole di solvente circostanti
 - ↳ l'incontro non rompe le molecole ma provoca la formazione di un **COMPLESSO ATTIVATO (STATO DI TRANSIZIONE)**
 - ↳ particolare disposizione di atomi o andare avanti e reagire per formare i prodotti oppure rompersi e riformare i reagenti
 - energia di attivazione è una misura dell'energia del complesso attivato rispetto ai reagenti

- **CATALIZZATORE** → una sostanza che aumenta la velocità di reazione senza essere consumata nella reazione
 - accelera la reazione formando un percorso alternativo
 - energia di attivazione di minore di quella del percorso originario
 - non influenza l'equilibrio (quindi K_{eq}) → catalizzatore accelera in egual misura sia la reazione diretta sia quella inversa
 - a parità di T molte più molecole hanno $E_{cin} > E_a$

- **CATALIZZATORE OMOGENEO** → agisce nella stessa fase in cui sono presenti i reagenti
 - catalizzatore non figura nell'equazione bilanciata della reazione, la concentrazione di un catalizzatore omogeneo compare nella legge cinetica

- **CATALIZZATORE ETEROGENEO** → si trova in una fase diversa da quella dei reagenti
 - reagenti gassosi vengono adsorbiti alla superficie del catalizzatore

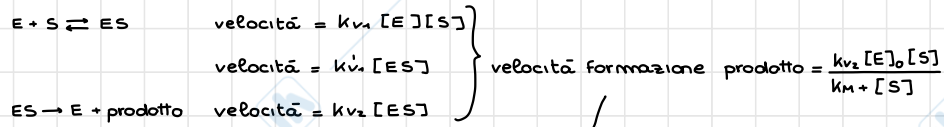
- **CATALIZZATORI INDUSTRIALI** → catalizzatori microscopici → catalizzatori eterogenei usati nelle matrici catalitiche e in altre applicazioni in virtù della loro grandissima area superficiale e della loro specificità
 - i catalizzatori possono essere **AVVELENATI** (inattivati) → si verifica quando una molecola viene adsorbita sul catalizzatore in modo così intenso da sigillare la superficie del catalizzatore impedendogli di reagire ulteriormente (siti catalitici bloccati legandosi a delle impurezze - S, Pb)

- **CATALIZZATORI BIOLOGICI** → enzimi → grandi molecole dotate di un sito attivo a forma di fessura dove si svolge la reazione

- **SUBSTRATO** → molecola sulla quale l'enzima agisce
- **MECCANISMO DI ADATTAMENTO INDOTTO** → meccanismo per il quale la proteina subisce una leggera distorsione all'avvicinarsi del substrato → enzima modifica le molecole di substrato su cui agisce in modo da promuovere la reazione

- a basse concentrazioni di substrato \rightarrow velocità di una reazione enzimatica aumenta con l'aumentare della concentrazione di substrato
- a alte concentrazioni di substrato \rightarrow velocità di una reazione enzimatica dipende esclusivamente dalla concentrazione di enzima

MECCANISMO DI MICHAELIS - MENTEN \rightarrow enzima E si lega reversibilmente al substrato S per formare un complesso legato ES enzima-substrato



$[E]_0$ = concentrazione totale dell'enzima (legato e non legato)

$$K_M = \frac{k_{v1} + k_{v2}}{k_{v1}} \rightarrow \text{COSTANTE DI MICHAELIS}$$