

## CHIMICA FISICA II

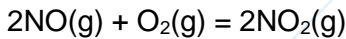
08.03.2023

## ANTI-Arrhenius:

se il meccanismo di velocità la costante di velocità osservata contiene sia costanti di velocità dei vari stadi elementari in cui può essere divisa la reazione sia le costanti di equilibrio, se uno o più degli stadi elementari sono reazioni di equilibrio.

Se c'è qualche stato elementare che è esotermico, se aumento la T la costante di equilibrio diminuisce e quindi nella costante di velocità osservata abbiamo un termine che all'aumentare della T diminuisce, e osserviamo il trend anti-arrhenius.

## Esempio



La legge cinetica seguita dalla reazione:  $\text{velocità} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$

Per giustificare l'equazione cinetica osservata, si può ipotizzare un meccanismo di reazione a stadi

1. Stadio veloce  $2\text{NO} \rightarrow (\text{NO})_2$  (dimerizzazione)  
Con  $k = k_1/k_{-1}$  che ne regola l'equilibrio  $k_{\text{eq}} = (\text{NO})_2 / (\text{NO})^2$
2. Stadio lento cinematicamente determinante:  $(\text{NO})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

La velocità complessiva della reazione è dettata dallo stadio lento nel meccanismo di reazione:

$$\text{velocità} = k_2 [(\text{NO})_2] [\text{O}_2] = k_2 k_{\text{eq}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

$$\text{velocità} = k_{\text{oss}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \text{ dove } k_{\text{oss}} = k_2 \cdot k_{\text{eq}}$$

La reazione di formazione di  $\text{NO}_2$  è esotermica da sinistra a destra.

Al crescere della temperatura, la diminuzione del valore di  $k_{\text{eq}}$  (costante che regola il primo equilibrio) supera l'aumento di  $k_2$  e si nota che in un certo intervallo di temperatura, la velocità di reazione complessivamente diminuisce al crescere della temperatura.

## TREND DI ARRHENIUS

Andamento osservato nella maggior parte delle reazioni, che va a indicare un forte aumento della temperatura

La velocità di una reazione dipende fortemente dalla temperatura ed in genere aumenta con essa.

Tale variazione è descritta dalla variazione della costante cinetica il cui valore muta al variare della temperatura.

$$V = kT [\text{A}]^n [\text{B}]^m$$

## Arrhenius

La velocità di reazione aumenta esponenzialmente all'aumentare della temperatura:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

A = fattore pre-esponenziale

$E_a$  = energia di attivazione (kJ/mol o kcal/mol)

Sono costanti caratteristiche della reazione

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

La legge di Arrhenius è una legge empirica, ma possiamo riconoscere un significato chimico-fisico alle costanti che contiene se rappresentano la reattività tra molecole con dei modelli teorici: la teoria cinetica

Il rapido aumento di  $k$  con  $T$  (aumento esponenziale) è dovuto principalmente al rapido aumento del numero di collisioni che avvengono con la minima energia utile per avere un urto reattivo: energia di attivazione.

Quindi bassi valori di  $E_a$  comportano una reazione veloce, al contrario alti valori di  $E_a$  comportano una reazione lenta.

La velocità di reazione è solo positiva

L'eq di arr può essere applicata in forma relativa a due diverse temperature alle quali la costante cinetica assume i valori  $k_1$  e  $k_2$

$$\log k_2 = \log A - \frac{E_a}{2.303RT_2}$$

$$\log k_1 = \log A - \frac{E_a}{2.303RT_1}$$

Sottraendo membro a membro

$$\log k_2 - \log k_1 = \log A - \log A - \frac{E_a}{2.303RT_2} + \frac{E_a}{2.303RT_1}$$

$$\log \left( \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2.303R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

## TEORIE DELLE REAZIONE CHIMICHE

Esistono due teorie delle reazioni chimiche: la teoria delle collisioni e la teoria dello stato di transizione (gas e liquidi). Esse permettono di interpretare diversi aspetti della cinetica chimica e soprattutto di spiegare la variazione della velocità di reazione dalla temperatura.

Nascono con l'obiettivo di predire il valore della costante di velocità per una data temperatura a varie temperature.

### 1. Teoria delle collisioni

Primo atto: urto tra due molecole

Una reazione chimica avviene in conseguenza all'urto tra due o più molecole, che possono avere stessa natura o essere diverse.

L'urto deve avvenire con un'energia superiore a un dato valore minimo e con un'opportuna orientazione.

E' possibile, tramite la teoria cinetica dei gas, calcolare il numero di urti tra molecole per unità di tempo e per unità di volume (frequenza di collisione,  $Z$ ).

Se consideriamo una reazione bimolecolare in fase gas a r.t. e pressione atmosferica, si possono calcolare  $10^{30}$  urti ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ ).

Se ogni urto potesse dar luogo a molecole di prodotto dovremmo aspettarci che ogni reazione sarebbe completata in frazioni di secondo. Le velocità di reazione sarebbero dell'ordine di ca  $10^6$  mol/(Ls), mentre tipicamente le reazioni in fase gassosa procedono con una velocità molto minore, intorno a  $10^{-4}$  mol/(Ls).

Quindi solo una frazione degli urti tra molecole gassose

Energia di soglia

Teoria cinetica dei gas

Si basa sul modello di gas perfetto.

Molecole sferiche, indipendenti, animate da un moto rapido e casuale e interagenti solo attraverso urti elastici.

Il comportamento complessivo può essere descritto attraverso le regole della meccanica quantistica.

$$Z = \left( \frac{8RT}{\pi N \mu} \right)^{\frac{1}{2}} (r_A + r_B)^2 n_A n_B$$

Fattore che influenza la velocità è l'orientazione delle molecole nel momento della loro collisione.

$$K = p z f$$

$$K = A e^{-E_a/RT}$$

P: frazione di urti che hanno un'opportuna orientazione delle molecole reagenti

Z: frequenza delle collisioni

F: frazione delle collisioni con un'energia superiore all'energia di attivazione (soglia)

P è indipendente dalla temperatura

Z è il numero di collisioni per unità di tempo e volume: all'aumentare della temperatura aumenta la velocità media delle molecole del gas e quindi la frequenza con cui collidono.

Z proporzionale a radice di T, aumenta al crescere di T

La frequenza delle collisioni è proporzionale alla velocità quadratica media.

$$f = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

F aumenta al diminuire di  $E_a$

F aumenta bruscamente con la temperatura.

## 2. Teoria dello stato di transizione (o del complesso attivato) Henry Heiring

Fornisce una migliore comprensione della cinetica delle reazioni chimiche su scala molecolare.

Il punto di partenza è l'assunzione di un urto tra specie reagenti. A seguito della collisione si forma un nuovo gruppo di atomi che rappresentano la specie instabile detta complesso attivato o stato di transizione ( $X^\ddagger$ ) che in seguito si rompe per formare i prodotti.

Lo stato di transizione della reazione è ad alta energia potenziale ed è sempre nell'atto di decomporsi; è un intermedio non stabile e non isolabile e difficilmente definibile.

Complesso sempre in equilibrio con i reagenti. È una nuvola elettronica non ben organizzata prodotti e reagenti.

L'assunzione fondamentale della teoria è che i reagenti sono in equilibrio con il complesso attivato ( $X^\ddagger$ )

L'equilibrio è caratterizzato da una costante di pseudo-equilibrio,  $K^\ddagger$ .

La velocità complessiva è influenzata dalla velocità di decomposizione del complesso attivato ( $k$ )



Dal punto di vista energetico questo corrisponde ad una situazione in cui l'energia cinetica della collisione viene assorbita dal complesso attivato e si concentra nei legami che si devono rompere o formare. Se un'energia sufficiente si accumula in uno dei due legami, questo si rompe. A seconda del legame interessato si formeranno i prodotti torneremo ai reagenti.

09.03.2023

Entalpia di attivazione per la reazione inversa.

Nel punto massimo si posiziona lo stato di transizione.

Mappe tridimensionali (superfici di energia potenziale): si parte da diagrammi costruiti per calcolo in cui si riporta una quota energetica in funzione della coordinata di reazione.

L'atomo di idrogeno risentendo dell'altro atomo arriva al punto di minimo, che caratterizza la molecola stabile

Massimo in cui si colloca il complesso attivato nello stato di attivazione.

Se aggiungo un atomo di idrogeno:

3 atomi. Non basta un diagramma xy, ma serve a più dimensioni, in quanto ho più legami e angoli di legame che possono variare.

Percorso di minima energia

### EQUAZIONE DI EYRING

Calcolare la costante di velocità a varie temperature.

Complesso attivato in equilibrio

1. Reazione di equilibrio, governata da  $K^\ddagger$  (maiuscolo)
2. Reazione non di equilibrio, in cui i prodotti si formano stabili e non riescono a tornare indietro per ingombro cinetico, velocità determinata da  $k^\ddagger$  (minuscolo)

Stato di equilibrio prima della formazione dei prodotti (pre-equilibrio).

$K^\ddagger$  conc complesso attivato all'apice dello stato di transizione/ concentrazione dei reagenti.

Si può identificare un moto attivato in cui posso andare da reag a prod attraversando lo stato di transizione, proporzionale alla frequenza vibrazionale.

La costante di velocità che porta al complesso attivato  $k^\ddagger$  è governato dalla frequenza particolare.

Velocità secondo stadio: complesso attivato che da prodotti 0 velocità proporzionale alla conc del complesso attivato x la frequenza che permette ai reagenti di passare lo stato attivato.

Velocità nel tempo

Equazione in cui non compaia  $x^\ddagger$  ma altre specie più

Il prodotto della costante di equilibrio x la vibrazione particolare rappresenta la costante osservata.

Tolgo un grado di libertà, frequenza vibrazionale speciale

### FORMULAZIONE TERMODINAMICA DELLA TEORIA DELLO STATO DI TRANSIZIONE

$\Delta G^\ddagger$  rappresenta la var di energia libera tra complesso attivato e reagenti.

Può essere messo in relazione con Van't Hof

Delta g di attivazione, non reazione

Fa riferimento a reagenti che si sono trasformati al complesso attivato ( primo passaggio).

Il complesso attivato ha tutti gli atomi di tutti i reagenti, si ridistribuiscono tutti i gradi di libertà, il  $\Delta S^\ddagger$  può avere sia valori positivi sia negativi.

$\Delta H^\ddagger$  solo valori positivi, l'entalpia di attivazione è una barriera che esiste o non esiste, ma non può avere valore negativo.

10.03

www.unidocs.it

www.unidocs.it

www.



www.unidocs.it

www.unidocs.it



www.unidocs.it

www.unidocs.it



www.unidocs.it

www.unidocs.it

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari