

## Legge dell'elettrolisi di Faraday

**La quantità di prodotto formato o di reagente consumato dalla corrente elettrica è stechiometricamente equivalente alla quantità di elettroni fornita.**

$$Q = It = n_e F \quad \Rightarrow \quad n_e = \frac{Q}{F} = \frac{It}{F}$$

**Q:** quantità di carica, C ( $A \cdot s$ )

**I:** intensità di corrente, A

**t:** intervallo di tempo, s

**$n_e$ :** quantità di elettroni in moli, mol

**F** =  $eN_A = 96485,33 \text{ C mol}^{-1}$ , costante di Faraday

Per ogni mole di magnesio ridotta sono necessarie due moli di elettroni



Consideriamo la reazione



La reazione provoca una diminuzione dei reagenti e la formazione dei prodotti.

Le moli generate di reagenti sono negative:

$$n_A^g \text{ e } n_B^g < 0$$

Le moli generate di prodotti sono positive

$$n_P^g \text{ e } n_Q^g > 0$$

La velocità di generazione delle moli delle specie reagenti è

$$r'_A = \frac{dn_A^g}{dt} < 0 \quad r'_B = \frac{dn_B^g}{dt} < 0 \quad r'_P = \frac{dn_P^g}{dt} > 0 \quad r'_Q = \frac{dn_Q^g}{dt} > 0$$

Le moli generate rispettano la stechiometria della reazione

$$\frac{n_A^g}{\nu_A} = \frac{n_B^g}{\nu_B} = \frac{n_P^g}{\nu_P} = \frac{n_Q^g}{\nu_Q} \quad \left( -\frac{n_A^g}{|\nu_A|} = -\frac{n_B^g}{|\nu_B|} = \frac{n_P^g}{\nu_P} = \frac{n_Q^g}{\nu_Q} \right)$$
$$\frac{1}{\nu_A} \frac{dn_A^g}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B^g}{dt} = \frac{1}{\nu_P} \frac{dn_P^g}{dt} = \frac{1}{\nu_Q} \frac{dn_Q^g}{dt}$$

## **Volume di riferimento del sistema reagente**

Consideriamo un elemento di volume in un sistema reagente.

***L'elemento di volume contiene una singola fase fluida uniforme in composizione e temperatura.***

***Se il sistema è spazialmente uniforme, l'elemento di volume corrisponde al volume totale.***

Se il sistema non è spazialmente uniforme, l'elemento di volume è limitato a un elemento differenziale ( $dV$ ).

La velocità di reazione di un sistema reagente omogeneo è definita come grandezza intensiva riferita al volume di reazione:

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dn_A^g}{dt} < 0 \quad r_B = \frac{1}{V} \frac{dn_B^g}{dt} < 0$$

$$r_P = \frac{1}{V} \frac{dn_P^g}{dt} > 0 \quad r_Q = \frac{1}{V} \frac{dn_Q^g}{dt} > 0$$

$$\frac{r_A}{\nu_A} = \frac{r_B}{\nu_B} = \frac{r_P}{\nu_P} = \frac{r_Q}{\nu_Q}$$

La velocità di una reazione omogenea è determinata dalla composizione della miscela reagente, dalla temperatura e dalla pressione.

La pressione può essere determinata da un'equazione di stato note la temperatura e la composizione.

Consideriamo un **sistema chiuso omogeneo** in cui avviene una generica reazione

$$\sum_k^C \nu_k A_k = 0 \qquad \sum_{k=P+1}^C |\nu_k| A_k \rightarrow \sum_{k=1}^P \nu_k A_k$$

Le proprietà intensive sono spazialmente uniformi.

Le moli iniziali sono  $n_{k,0}$ , durante la reazione

$$n_k(t) = n_{k,0} + n_k^g(t) = n_{k,0} + \nu_k \zeta(t)$$

$$n_k^g(t) = \nu_k \zeta(t) > 0 \quad k = 1..P \text{ prodotti}$$

$$n_k^g(t) = \nu_k \zeta(t) = -|\nu_k| \zeta(t) < 0 \quad k = P + 1..C \text{ reagenti}$$

## Sistema chiuso omogeneo

Dal bilancio di materia, si ha che la velocità di accumulo di una specie reagente  $k$  è uguale alla velocità di generazione dovuta alla reazione

$$\frac{dn_k(t)}{dt} = \frac{dn_k^g(t)}{dt} = \nu_k \frac{d\zeta(t)}{dt}$$

$\frac{dn_k(t)}{dt}$  : *velocità di accumulo della specie  $k$*

$\frac{dn_k^g(t)}{dt}$  : *velocità di generazione di  $k$  dovuta alla reazione*

## Sistema chiuso omogeneo

Riferendo al volume del sistema

$$\frac{1}{V} \frac{dn_k(t)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_k^g(t)}{dt}$$

Essendo il sistema omogeneo, la velocità di accumulo della specie k diventa

$$\frac{1}{V} \frac{dn_k(t)}{dt} = \frac{dc_k(t)}{dt}$$

Mentre il termine generativo è la velocità di reazione

$$\frac{1}{V} \frac{dn_k^g(t)}{dt} = r_k$$

Il bilancio di materia diventa

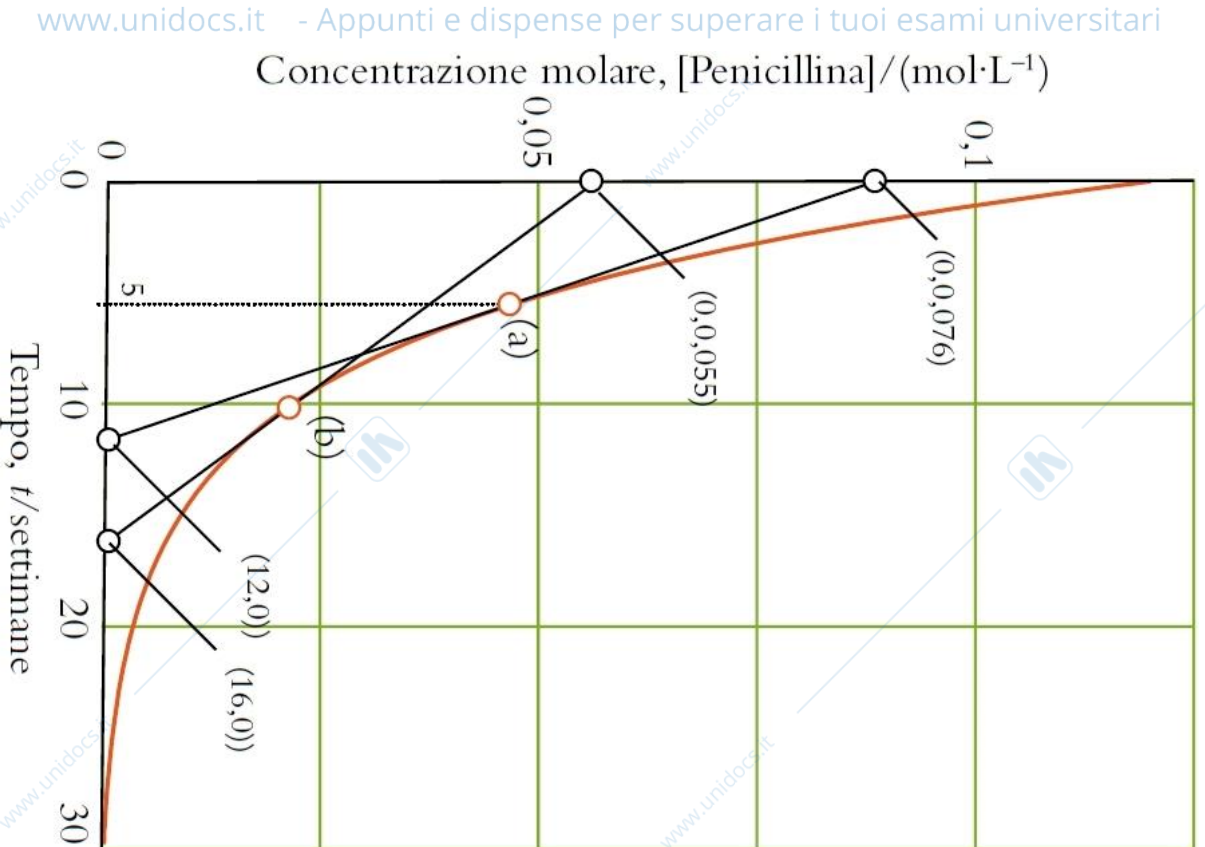
$$V \frac{dc_k(t)}{dt} = r_k V \quad \text{semplificando } V \quad \frac{dc_k(t)}{dt} = r_k$$

**In un sistema chiuso e omogeneo a volume costante la velocità di reazione è uguale alla derivata della concentrazione rispetto al tempo**

$$\frac{dc_k(t)}{dt} = r_k$$

Integrando

$$\int_{c_{k,0}}^{c_k} dc_k = \int_0^t r_k dt \Rightarrow c_k = c_{k,0} + \int_0^t r_k dt$$



**In un sistema chiuso omogeneo, la velocità di reazione è uguale alla pendenza della tangente al grafico concentrazione/tempo.**

Nella maggior parte dei casi la velocità di reazione diminuisce con il procedere della reazione.

Deterioramento della penicillina durante la conservazione.

La velocità diminuisce con il tempo.

a) Velocità istantanea a 5 settimane

b) Velocità istantanea a 10 settimane

## Legge cinetica

La legge cinetica è l'espressione matematica della velocità di reazione

Consideriamo la reazione



$$\frac{r_i}{\nu_i} = k c_A^m c_B^n$$

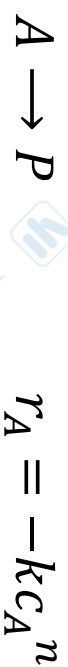
*m e n sono di norma differenti dai coefficienti stechiometrici.*

*m* è l'ordine parziale di reazione rispetto ad A

*n* è l'ordine parziale di reazione rispetto a B

*k* coefficiente di velocità specifica

*m + n* ordine globale di reazione



Molte reazioni omogenee hanno ordine 0,1 e 2.

Reazione di ordine 0

$$\frac{dc_A}{dt} = -k \quad dc_A = -k dt \quad \int_{c_{A0}}^{c_A} dc_A = -k \int_0^t dt \quad c_A = c_{A0} - kt$$

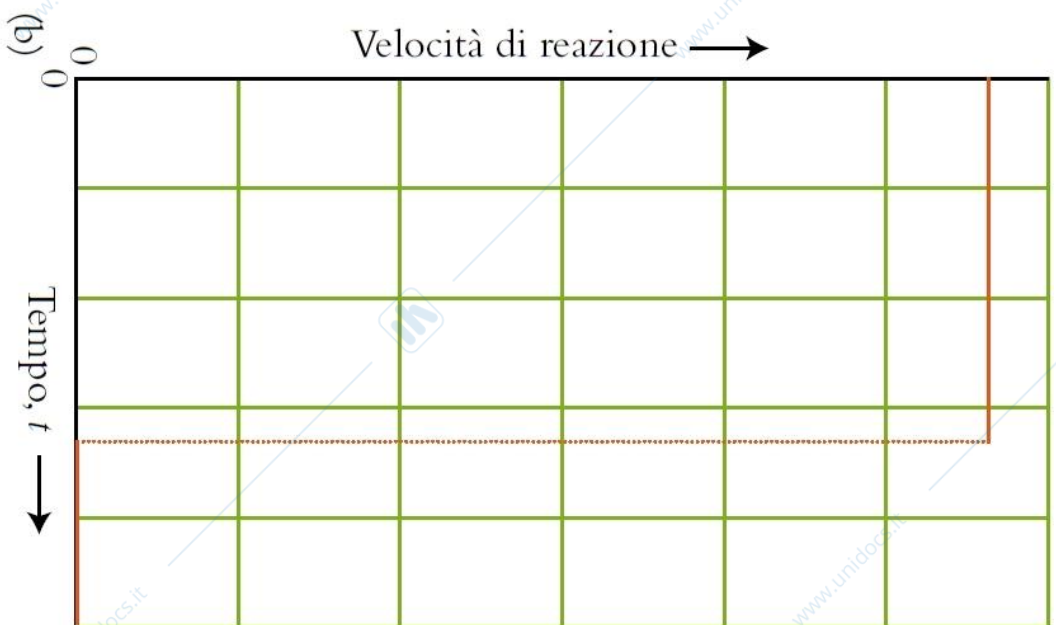
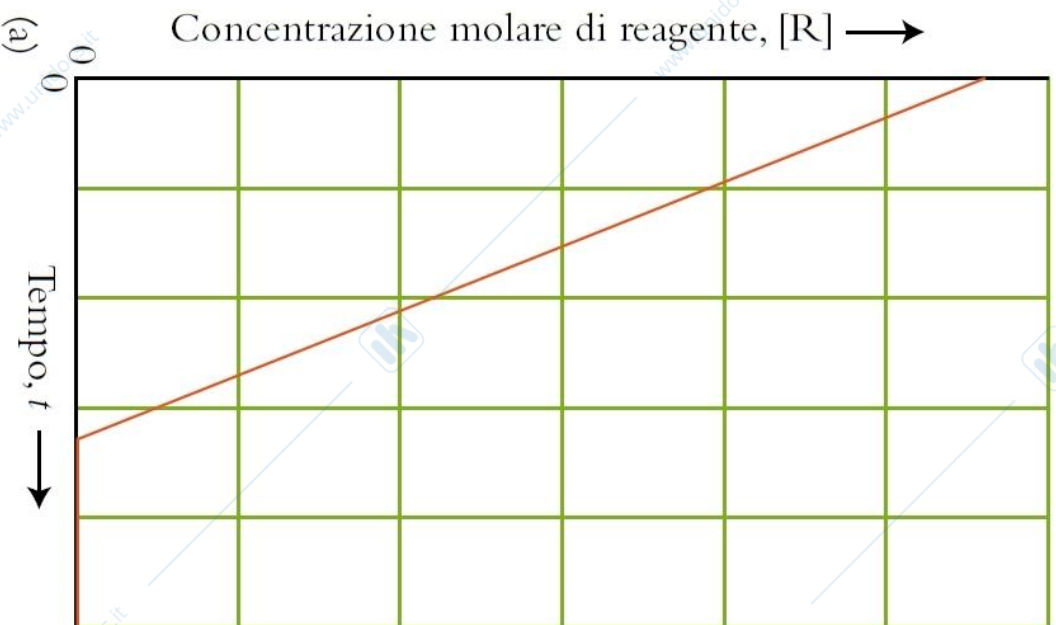
Reazione di ordine 1

$$\frac{dc_A}{dt} = -k c_A \quad \frac{dc_A}{c_A} = -k dt \quad \ln\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right) = -kt \quad c_A = c_{A0} e^{-kt}$$

Reazione di ordine 2

$$\frac{dc_A}{dt} = -k c_A^2 \quad \frac{dc_A}{c_A^2} = -k dt \quad - \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = k \int_0^t dt \quad \frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + kt \quad c_A = \frac{c_{A0}}{1 + k c_{A0} t}$$

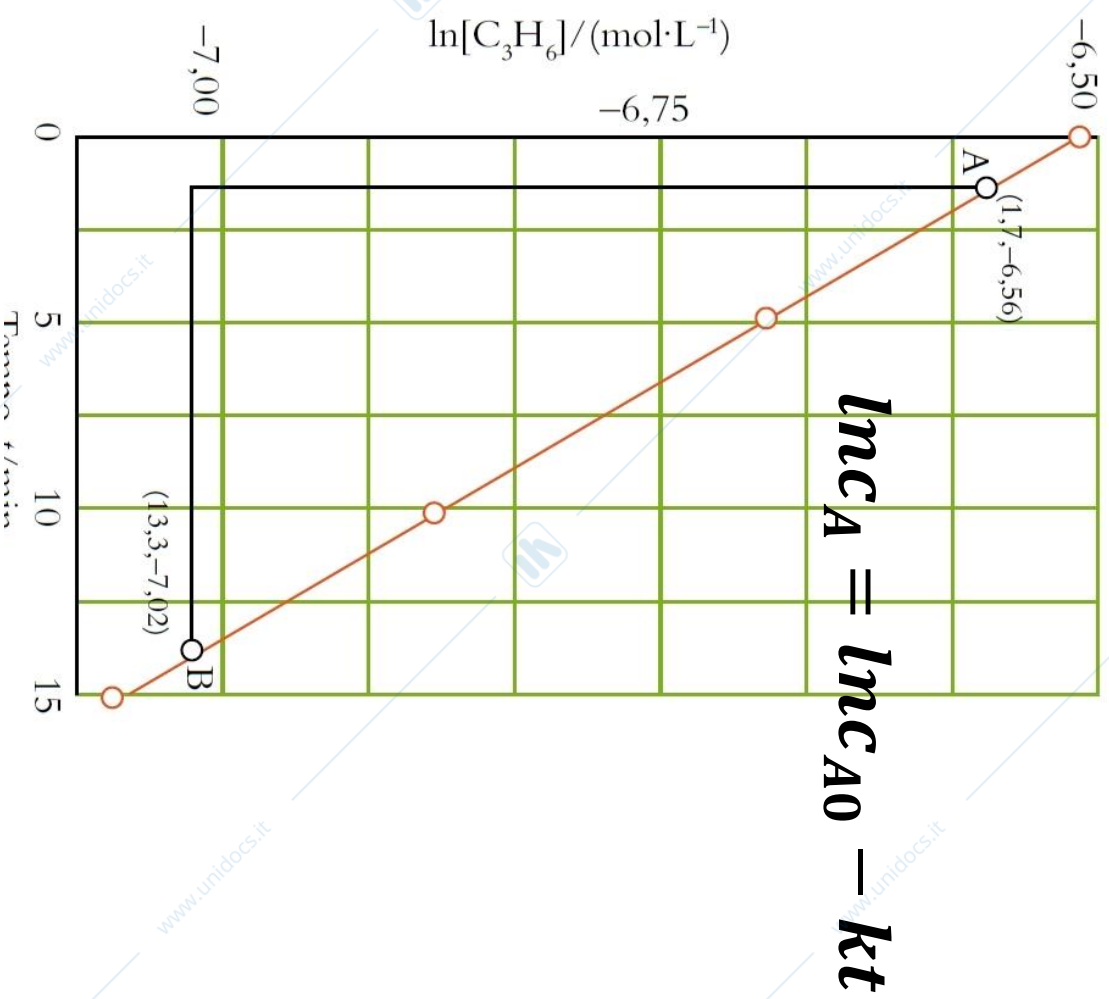
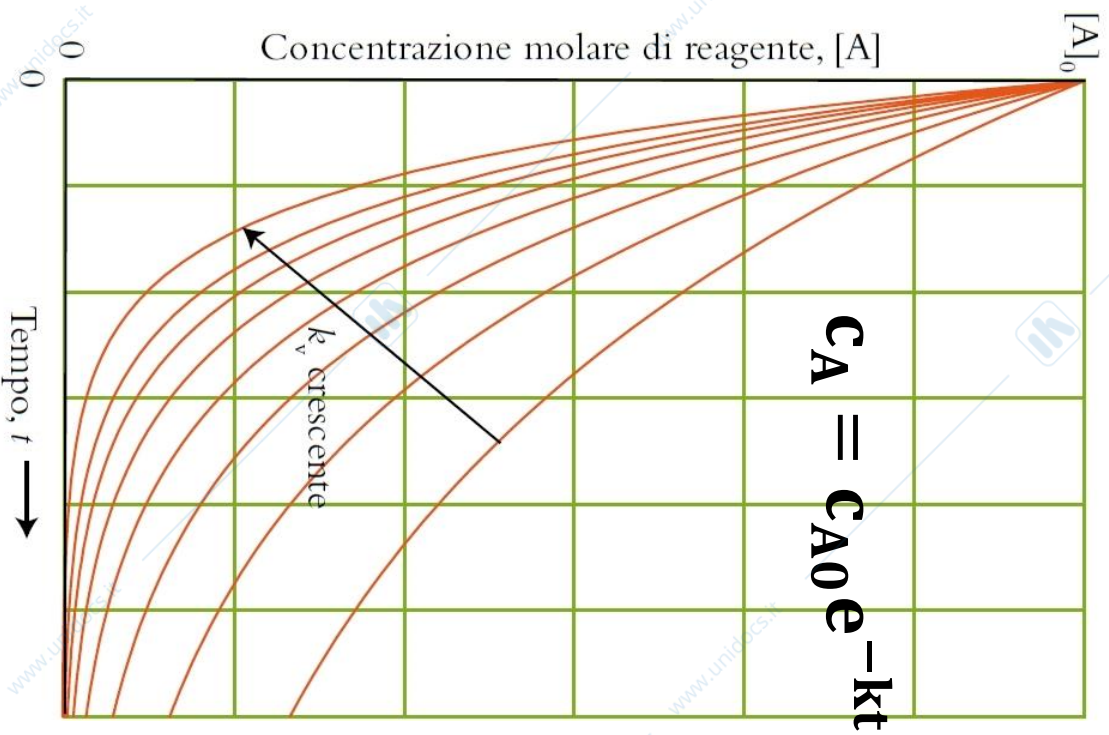
## Reazione di ordine zero

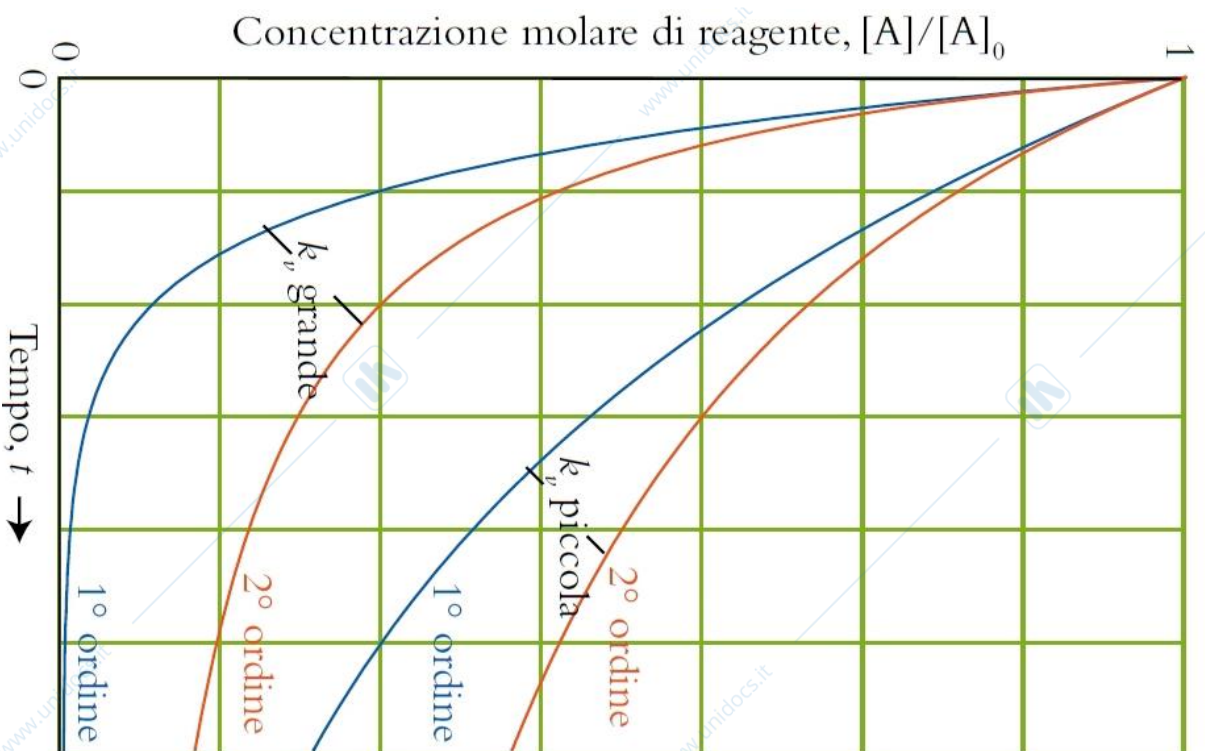


$$-\frac{dc_A}{dt} = k$$

$$c_A = c_{A0} - kt$$

# Reazione del primo ordine - Decadimento esponenziale





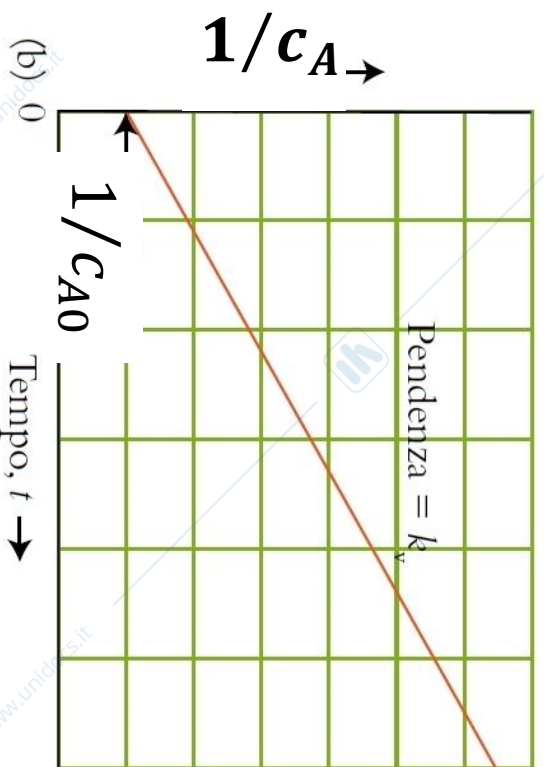
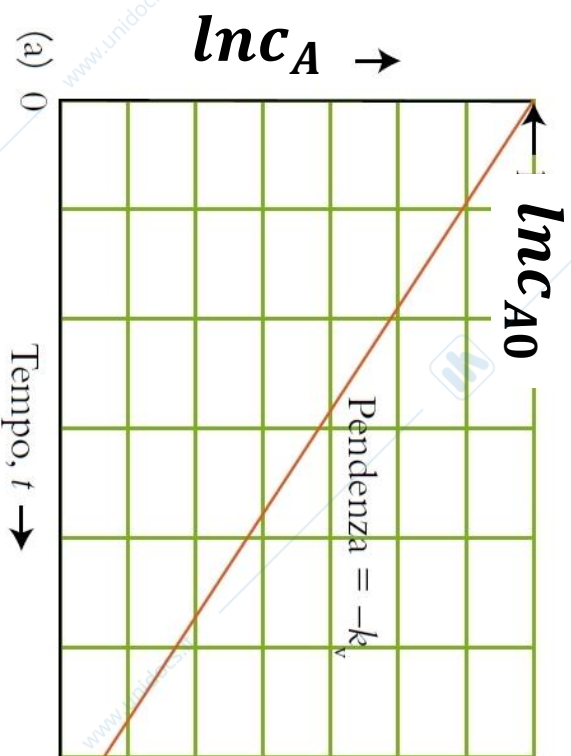
Confronto tra velocità di reazione del primo e del secondo ordine a parità di velocità iniziale. **La diminuzione di concentrazione delle reazioni del secondo ordine è più lenta di quelle del primo ordine.**

$$r_A = -k c_A \quad c_A = c_{A0} e^{-kt}$$

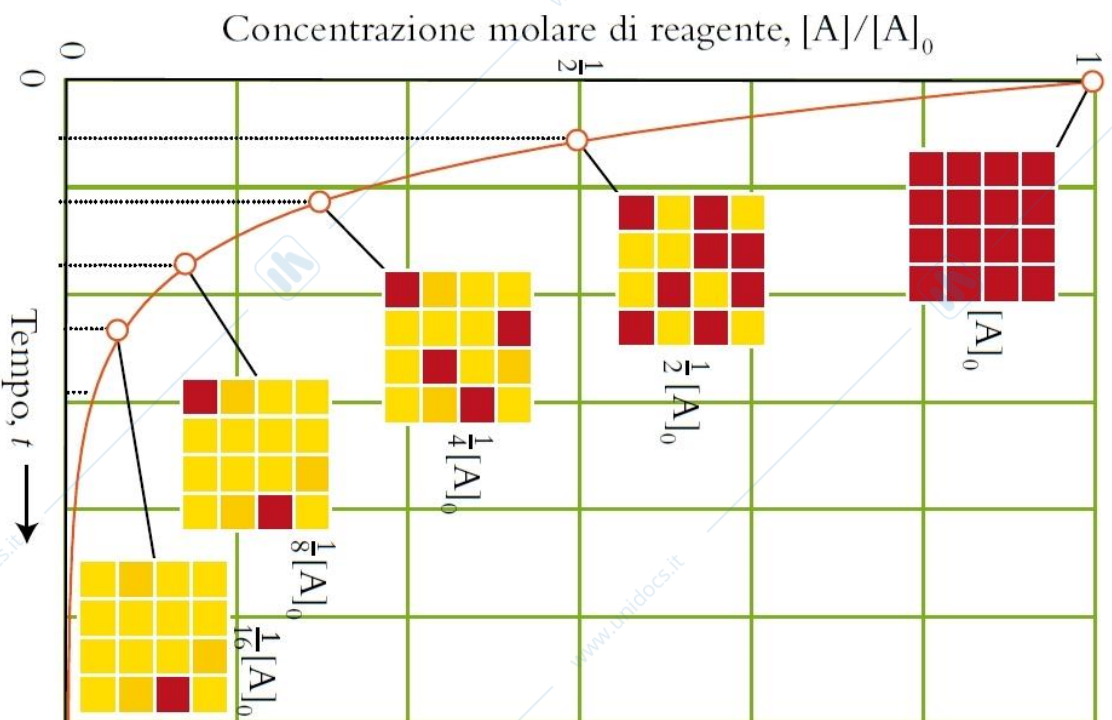
$$r_A = -k c_A^2 \quad c_A = \frac{c_{A0}}{1 + k c_{A0} t}$$

## Cinetiche del primo e secondo ordine linearizzate.

$$\ln c_A = \ln c_{A0} - kt$$



$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + kt$$



## Tempo di dimezzamento

Tempo necessario perché la concentrazione iniziale sia dimezzata.

$$t \text{ tale che } c_A = \frac{c_{A0}}{2}$$

Nel caso di una **cinetica del primo ordine** il **tempo di dimezzamento è indipendente dalla concentrazione iniziale**

$$\ln\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right) = -kt \Rightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -kt_{1/2}$$

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

## Meccanismi di reazione

Le reazioni sono il risultato di diversi **stadi consecutivi** chiamati **reazioni elementari**.

Ciascuno stadio elementare è costituito da un evento distinto, spesso un urto di due molecole, che contribuisce a far avanzare la reazione.

**Un meccanismo di reazione è una sequenza di reazioni elementari che partendo dai reagenti porta alla formazione dei prodotti.**

Si possono ipotizzare diversi meccanismi di reazione per una medesima reazione chimica.

Sulla base dei dati cinetici, si può selezionare il meccanismo più probabile.

## Esempio

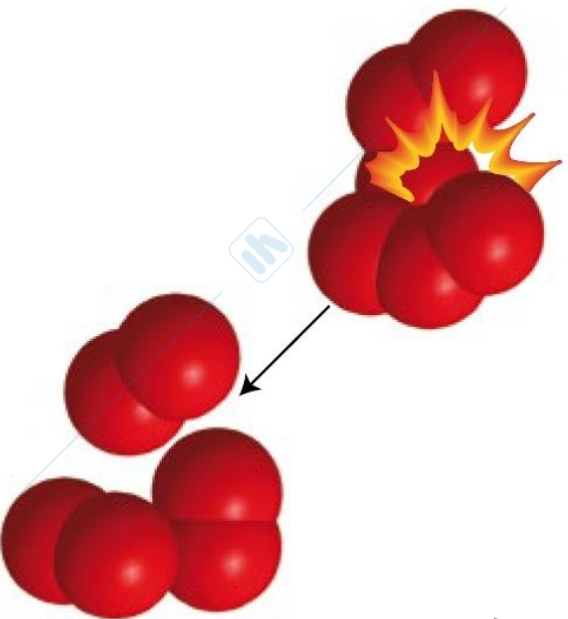
Meccanismo di decomposizione a uno stadio proposto per la decomposizione dell'ozono nell'atmosfera.

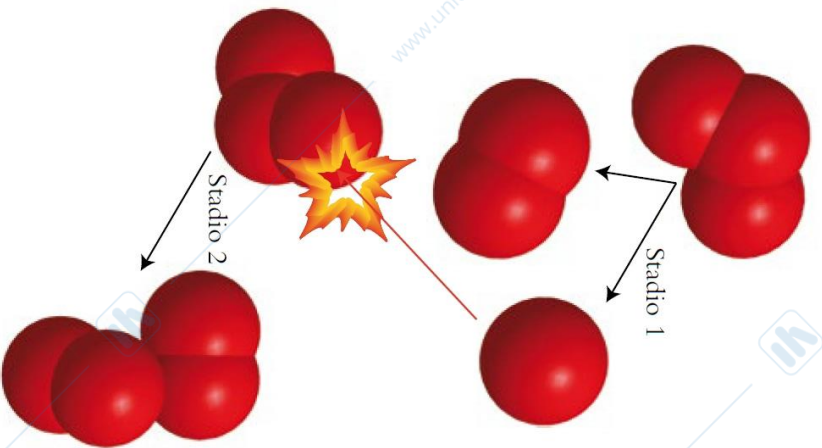


### Meccanismo di reazione 1

#### Stadio unico

La reazione si svolge in un unico urto bimolecolare.

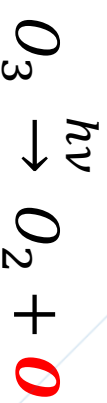




## Meccanismo di reazione 2

La reazione avviene in due stadi.

**Stadio 1.** Una molecola eccitata di ozono si libera di un atomo di ossigeno.



**Stadio 2.** L'atomo di ossigeno attacca un'altra molecola di ozono.



L'atomo di ossigeno è un **intermedio di reazione**.

**La somma delle reazioni elementari è uguale alla reazione complessiva.**

Le specie chimiche che compiono in reazioni elementari ma non nella reazione complessiva sono dette **intermedi di reazione**.

## Molecolarità

*Il numero di atomi, molecole o ioni che partecipano alla reazione elementare è detto **molecolarità** della reazione elementare.*



## Reazioni inverse

Qualsiasi reazione diretta è accompagnata dalla sua reazione inversa

Reazione inversa (bimolecolare):  $O_2 + O \rightarrow O_3$

Reazione inversa (bimolecolare):  $O_2 + O_2 \rightarrow O + O_3$

***La somma delle reazioni inverse fornisce la reazione inversa complessiva.***

Reazione inversa trimolecolare:  $O_2 + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_3$

Una reazione trimolecolare richiede l'urto simultaneo di tre molecole.

***Le reazioni trimolecolari sono rare, l'urto contemporaneo di tre molecole è altamente improbabile.***

## Cinetiche elementari

La molecolarità fornisce l'ordine della reazione elementare

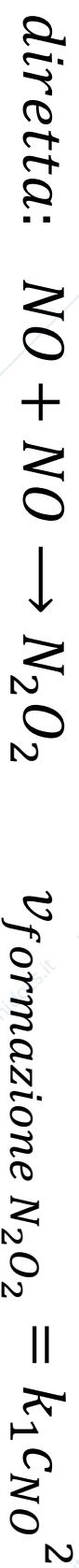
1	$A \rightarrow$	<i>prodotti</i>	$k c_A$
2	$A + B \rightarrow$	<i>prodotti</i>	$k c_A c_B$
2	$A + A \rightarrow$	<i>prodotti</i>	$k c_A^2$
3	$A + B + C \rightarrow$	<i>prodotti</i>	$k c_A c_B c_C$
3	$A + A + C \rightarrow$	<i>prodotti</i>	$k c_A^2 c_B$
3	$A + A + A \rightarrow$	<i>prodotti</i>	$k c_A^3$

**Combinando le cinetiche delle reazioni elementari, si può ottenere la legge cinetica complessiva ottenuta dal meccanismo di reazione.**

**Il confronto tra i dati sperimentali e la legge cinetica associata al meccanismo di reazione fornisce indicazioni sulla sua attendibilità.**



Stadio 1: dimerizzazione bimolecolare veloce



Stadio 2: reazione bimolecolare lenta



La somma delle due reazioni dirette è uguale alla reazione complessiva.

La somma delle due reazioni inverse è uguale alla reazione inversa complessiva.

$$r_{NO_2} = \nu_{\text{formazione } NO_2} - \nu_{\text{scomparsa } NO_2} \cong \nu_{\text{formazione } NO_2}$$

$$r_{NO_2} = 2k_2 c_{N_2O_2} c_{O_2} - 2k_1' c_{NO_2}^2 \cong 2k_2 c_{N_2O_2} c_{O_2}$$

### Approssimazione dello stato stazionario

Un intermedio di reazione è fortemente reattivo, la sua concentrazione è molto bassa e approssimativamente costante, il termine generativo è nullo:

$$r_{N_2O_2} = k_1 c_{NO}^2 - k_1' c_{N_2O_2} - k_2 c_{N_2O_2} c_{O_2} \cong 0$$

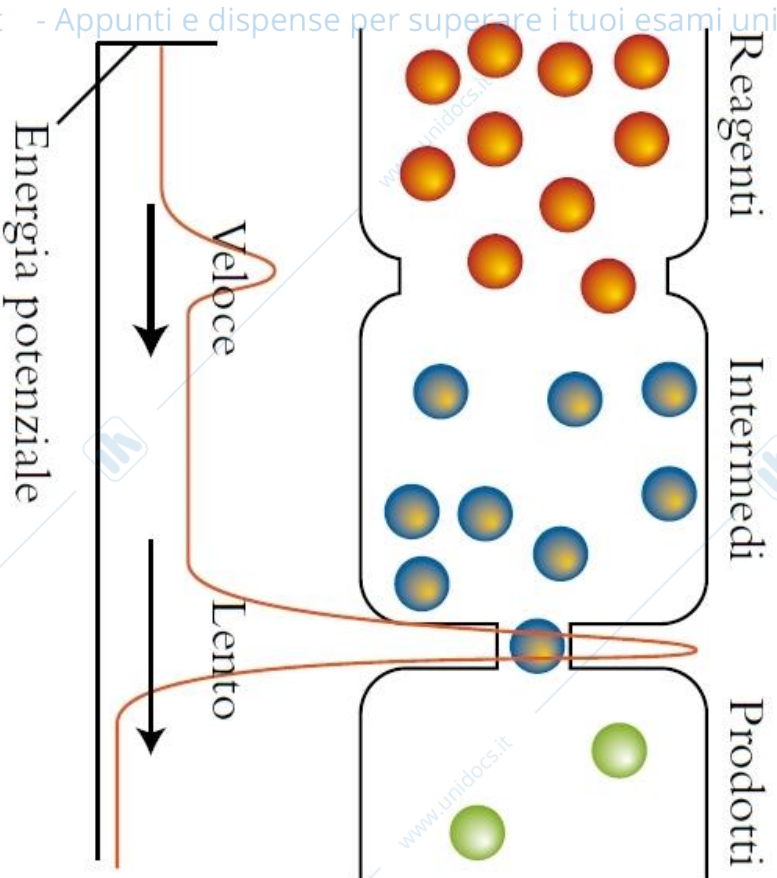
$$k_1 c_{NO}^2 = k_1' c_{N_2O_2} + k_2 c_{N_2O_2} c_{O_2} \quad \Rightarrow \quad c_{N_2O_2} = \frac{k_1 c_{NO}^2}{k_1' + k_2 c_{O_2}}$$

$$r_{NO_2} = 2k_2 c_{N_2O_2} c_{O_2} = \frac{2k_2 k_1 c_{NO}^2 c_{O_2}}{k_1' + k_2 c_{O_2}}$$

$$k_1' c_{N_2O_2} \text{ (veloce - inversa stadio 1)} \gg k_2 c_{N_2O_2} c_{O_2} \text{ (lenta - stadio 2)}$$

$$\Rightarrow k_1' \gg k_2 c_{O_2}$$

$$r_{NO_2} = \frac{2k_2 k_1}{k_1'} c_{NO}^2 c_{O_2}$$



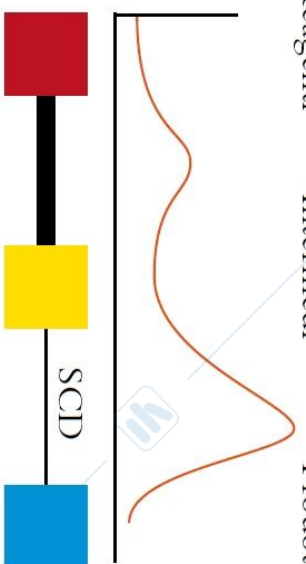
Lo stadio cineticamente determinante di una reazione è la reazione elementare che governa la velocità con la quale si formano i prodotti in una reazione a più stadi.

***Il collo di bottiglia, che nel disegno rappresenta lo stadio cineticamente determinante.***

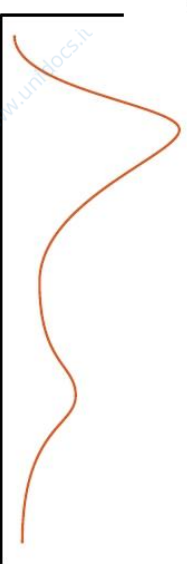
Il profilo di reazione sovrapposto al disegno illustra i requisiti energetici di ogni stadio.

Lo stadio che richiede energia è quello più lento.

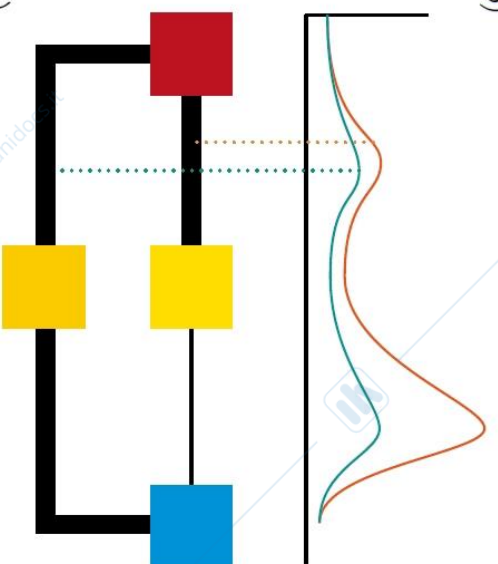
Reagenti      Intermedi      Prodotti



(a)



(b)



(c)

a) Se lo **stadio cineticamente determinante (SCD)** è **il secondo**, la legge cinetica di quel passaggio determina la legge cinetica della reazione complessiva. **La legge cinetica derivata da tale meccanismo tiene conto dei passaggi che precedono l'SCD.**

b) **Se lo stadio cineticamente determinante è il primo, la legge cinetica di quel passaggio coincide con la legge cinetica della reazione complessiva.** Gli stadi successivi non influenzano la velocità o la legge cinetica.

c) Se il prodotto si può formare mediante **due vie, quella più veloce (in questo caso quella in basso) determina la velocità di reazione**; nel meccanismo della via superiore, lo stadio lento (linea più sottile) non è un SCD.