

Cinetica chimica

CINETICA DI REAZIONE: STUDIO DELLA VELOCITÀ DI REAZIONE E DEI MECCANISMI

CI DICE I TEMPI DI REAZIONE CON DATE CONDIZIONI

- TEMPERATURA
- PRESSIONE
- SOLVENTE

SISTEMA REAGENTE → NON IM EQUILIBRIO

TERMODINAMICA CI DA LA RESA
CINETICA LA VELOCITÀ

REAZIONE OMOGENEA UNA FASE

REAZIONE ETEROGENEA SPECIE IN PIÙ FASI

ESEMPIO: CATALIZZATORE SOLIDO

REAGENTI IN SOLUZIONE

FATTORI

INTRINSECI

OPERATIVI

- NATURA DEI REAGENTI (REATTIVI)
- SUPERFICIE DELL'INTERFACCIA (REAG. IN FASI DIVERSE)

- CONCENTRAZIONE REAGENTI
- PRESENZA E NATURA DEL SOLVENTE

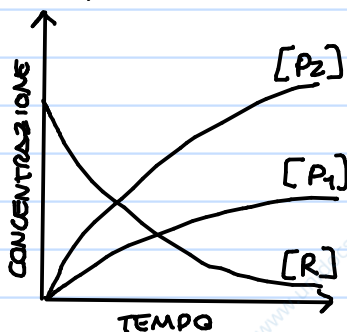
- TEMPERATURA
- CATALIZZATORE O INIBITORI

} IN GENERE CONC BASSA → VELOCITÀ BASSA
ES. INQUINANTI AMBIENTALI

} IN GENERE AUMENTO TEMP DA AUMENTO DI VELOCITÀ (PER MECCANISMI SEMPLICI)
PER MECCANISMI A PIÙ STADI SI VA A VEDERE SE REAZ ESOTERMICHE O ENDOTERMICHE

} NON SOLO PER AUMENTO DI VELOCITÀ
MA ANCHE PER SELETTIVITÀ

VELOCITÀ DI REAZ IN SOLUZIONE A VOLUME COSTANTE LEGATA A QUESTO GRAFICO



REAGENTE DA DUE PRODOTTI
 P_2 REAZIONE + VELOCE

$[R]$ SEMPRE DECRESCENTE (VA A ZERO O ALL'EQUILIBRIO)

Velocità media

VARIAZIONE DI CONCENTRAZIONE DI PRODOTTO RISPETTO AD UN INTERVALLO DI TEMPO

$$\text{VELOCITÀ} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{[P]_2 - [P]_1}{t_2 - t_1} \quad \text{FORMAZIONE DEL PRODOTTO}$$

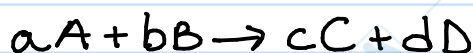
$[P]$ e t AUMENTANO \rightarrow GRANDEZZA POSITIVA $\left. \begin{array}{l} \text{UNITÀ di} \\ \text{MISURA} \end{array} \right\} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$

$$\text{VELOCITÀ} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} \quad \text{SCOMPARSA DEL REAGENTE}$$

$[A]_2 < [A]_1$ PERCIÒ METTO SEGNO \ominus

VELOCITÀ DI REAZIONE: AUMENTO CONCENTRAZIONE DEI PRODOTTI } NEGLI UNITÀ
DIMINUIZIONE CONCENTRAZIONE DEI REAGENTI } di TEMPO

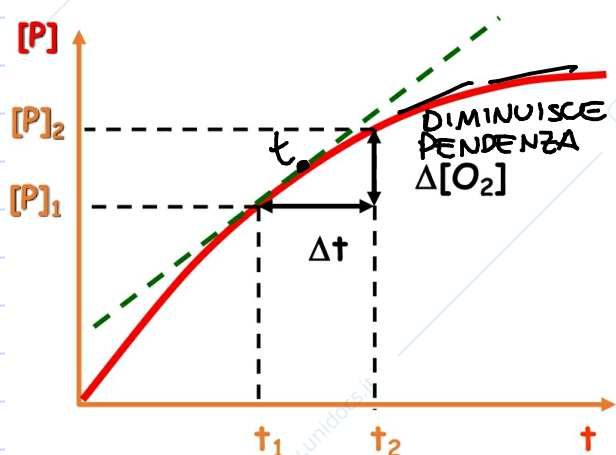
IMPORTANTE \rightarrow TENER CONTO DEL COEFFICIENTE STECHIOMETRICO



$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Velocità istantanea

DERIVATA AL TEMPO t DELLA CONCENTRAZIONE DI REAG. o PRODOTTI in FUNZIONE DEL TEMPO



$$v(\text{ist}) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{d[P]}{dt}$$

IL LIMITE CI DÀ LA TANGENTE ALLA CURVA $[P] = f(t)$ nel punto t (MEDIO TRA t_1 e t_2)

DIMINUISCE MAN A MANO CHE LA REAZIONE PROCEDE

STUDI CINETICI

DATI SPERIMENTALI

CONCENTRAZIONI
in FASE LIQUIDA
a VOLUME COSTANTE

PRESSIONI PARZIALI
in FASE GAS

DETERMINATE a INTERVALLI
DI TEMPO SUCCESSIVI

METODO

DIPENDE DALLA NATURA
DELLE SPECIE CHIMICHE
E VELOCITÀ DI MUTAZIONE

METODI
SPETTROSCOPICI

METODI
ELETTROCHIMICI

GC
MS
NMR

METODI OPERATIVI

SCELTI IN FUNZIONE DELLA VELOCITÀ
DI MUTAZIONE

REAZ LENTE

ANALISI IN
TEMPO REALE

monitorare in
continuo la
concentrazione
di una specie
reagente o prodotto

pongo una sonda
all'interno della reaz
(FIBRA OTTICA → misura
assorbanza di una
specie
ELETTRICI → conducibilità)

TEMPERATURA
prelievo in azoto
liquido (-197°C)
quando riporto il
prelievo a temp amb
e quindi specie
potrebbero rimpiantare
a reagire
↓
valere per reazioni
non troppo veloci

ANALISI DISCONTINUA
CON QUENCHING

prelievi a tempi
successivi e monitorare
le concentrazioni
decidere quanti
forme e per quanto
tempo

rischio di errore

QUENCHING

bloccare il prelievo
alla situazione
in cui l'ho fatto

DILUIZIONE

diluzione infinita
con stesso solvente
→ reattività specie
molto bassa
però devo fare analisi
dopo poco tempo
e con strumento molto
sensibile

REAZ VELOCI

**METODO A
FLUSSO**

mescolo i reag in
una camera di
reazione poi
procede lungo
un tubo di efflusso
analisi lungo il
tubo in varie posizioni
(equivale a analisi
a tempi successivi)

CHIMICO

riconoscere specie
reattiva
(reazioni acido
catalizzate
titolate con
soda)

Equazione cinetica

Mette in relazione la VELOCITÀ con le CONCENTRAZIONI ATTUALI delle specie

ES) $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_T [A]^m$

- k_T = costante di velocità (rimane costante a temperatura costante)
- m = ordine di reazione (numero piccolo intero/razionale)

EQUAZIONI CINETICA DIFFERENZIALE → validità puntuale
INTEGRATA → validità generale

Molecolarità

MOLECOLARITÀ: numero di molecole di reagenti coinvolte nell'atto elementare in una reazione ELEMENTARE (semplice)

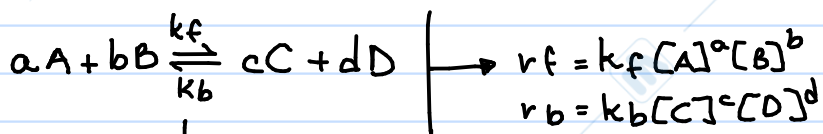
ATTO ELEMENTARE: momento in cui le molecole si scontrano tra di loro o con se stesse per dare il prodotto

REAZIONE MONOMOLECOLARE: reazione elementare in cui è coinvolta una sola specie e non avviene alcun urto

Le reazioni trimolecolari sono molto rare e lente, quelle bimolecolari sono le più comuni

NEL CASO DI REAZIONI ELEMENTARI L'ORDINE COMPLESSIVO DI REAZIONE COINCIDE CON LA MOLECOLARITÀ

Per una reazione non elementare l'ordine è determinabile solo sperimentalmente



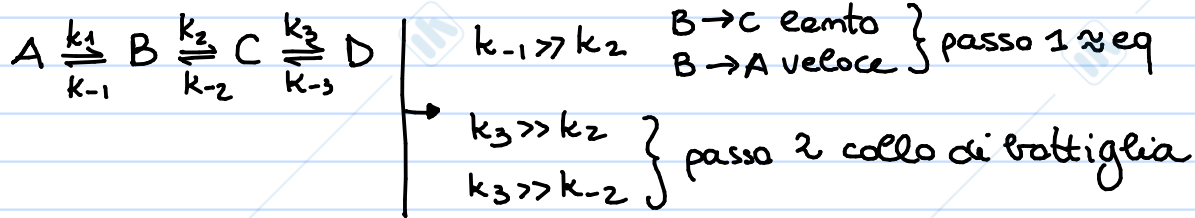
all'equilibrio tendono $v_f \text{ eq} = v_b \text{ eq} \rightarrow \frac{k_f}{k_b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c$

se $k_f \gg k_b \rightarrow K_c \gg 1$ e quindi viene favorita la produzione dei prodotti

Metodi Approssimati

● APPROSSIMAZIONE ALLO STADIO CINETICAMENTE DETERMINANTE

- una o più reazioni reversibili
- uno stadio lento
- una o più reazioni rapide

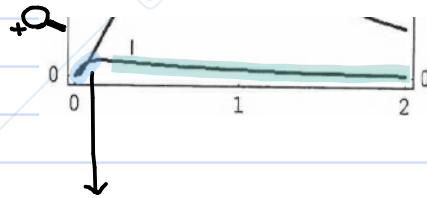
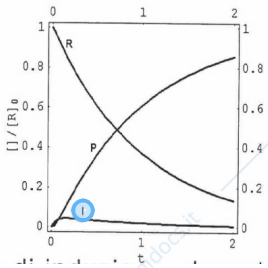


[C] sempre piccola e reazione inversa trascurabile

→ LA LEGGE CINETICA DIPENDERÀ DAGLI EQUILIBRI CHE PRECEDONO LO STADIO LENTO

● APPROSSIMAZIONE DELLO STADIO STAZIONARIO

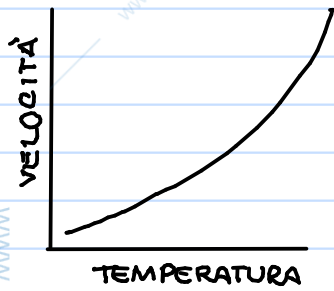
Gli intermedi di reazione sono specie molto reattive e non si accumulano durante la reazione



La VELOCITÀ di FORMAZIONE di I
 eguaglia la sua SCOMPARSA
 [I] diventa COSTANTE

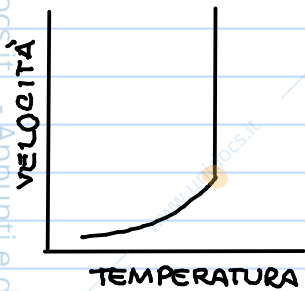
Dopo un periodo di induzione in cui [I] cresce rapidamente
 la pendenza diventa molto piccola → $\frac{d[I]}{dt} = 0$

influenza della temperatura sulla velocità



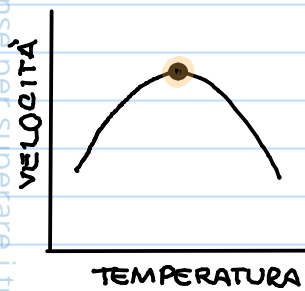
COMPORTAMENTO di TIPO ARRHENIUS

ha un andamento esponenziale



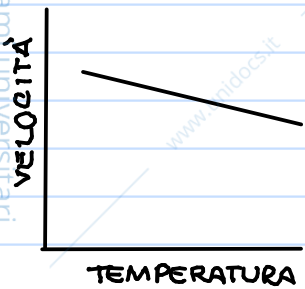
COMPORTAMENTO da REAZIONI ESPLOSIVE

c'è una temperatura di ignizione e la reazione procede con un meccanismo radicalico



COMPORTAMENTO di REAZIONI ENZIMATICHE

gli enzimi sono termolabili quindi hanno una temperatura ottimale di lavoro, poi si denaturano



COMPORTAMENTO ANTI-ARRHENIUS

ha un meccanismo complesso

La variazione della velocità con la temperatura viene descritta dalla COSTANTE CINETICA

$$v = k_T [A]^n [B]^m$$

EQUAZIONE DI ARRHENIUS

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A FATTORE PRE-ESPONENZIALE
 E_a ENERGIA DI ATTIVAZIONE

costanti caratteristiche della reazione

A ha le stesse unità di misura di k

E_a ha le stesse di RT: kJ/mol

In termini logaritmici:

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

è lecito prendere il ln solo di quantità adimensionale → pertanto l'equazione non ha un reale senso fisico

Ponendo $\ln k$ vs. $1/T$ ottengo una retta con intercetta $\ln A$ e pendenza $-\frac{E_a}{R}$

La legge di Arrhenius è empirica ma si può dare un significato chimico fisico a A e E_a se si rappresenta la reattività tramite le TEORIE CINETICHE

L'AUMENTO RAPIDO di k con T (ESPONENZIALE) È DOVUTO AL RAPIDO AUMENTO DEL NUMERO DI COLLISIONI UTILI CHE AVVENGONO CON LA MINIMA ENERGIA UTILE PER AVERE UN URTO REATTIVO: E_a

E_a ALTA → VELOCITÀ BASSA

E_a BASSA → VELOCITÀ ALTA

EQUAZIONE DI ARRHENIUS APPLICATA A 2 TEMPERATURE

Si tengono costanti A e E_a in un range di temperatura non troppo grande
 • a T_1 e T_2

$$\begin{aligned} \log k_2 &= \log A - \frac{E_a}{2.303RT_2} \\ \log k_1 &= \log A - \frac{E_a}{2.303RT_1} \end{aligned} \quad \left| \begin{array}{l} \text{SOTTRAGGO} \\ \text{MEMBRO A} \\ \text{MEMBRO} \end{array} \right. \rightarrow \log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303RT} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

TEORIA DELLE COLLISIONI

UNA REAZIONE CHIMICA AVVIENE IN SEGUITO ALL'URTO DI DUE O PIÙ MOLECOLE CON UN'ENERGIA SUPERIORE A UN DATO VALORE MINIMO e CON UN'OPPORTUNA ORIENTAZIONE

Dalla TEORIA CINETICA dei GAS si calcola:

IL NUMERO di URTI TRA MOLECOLE per UNITÀ DI TEMPO e per UNITÀ di VOLUME
→ FREQUENZA DI COLLISIONI Z

SOLO una frazione degli urti tra molecole gassose è efficace

↳ ENERGIA DI SOGLIA (di ATTIVAZIONE), dipende dalla particolare reazione

TEORIA CINETICA del GAS

Basata sul modello del GAS PERFETTO costituito da molecole:

- approssimativamente sferiche
- indipendenti tra di loro
- Hanno un moto rapido e casuale
- interagiscono solo con urti elastici

→ volume del gas intero \gg volume occupato da ciascuna particella

Ciascuna particella ha un comportamento regolato dalla MECCANICA CLASSICA, ma non si può calcolare la traiettoria di ogni particella separatamente quindi per il gas complessivo si utilizza la MECCANICA STATISTICA che regola il comportamento medio

NUMERO di COLLISIONI Z' (molecole $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) = $\left(\frac{8\pi RT}{N\mu}\right)^{1/2} (v_A + v_B)^2 \cdot n_A \cdot n_B$
A e B molecole

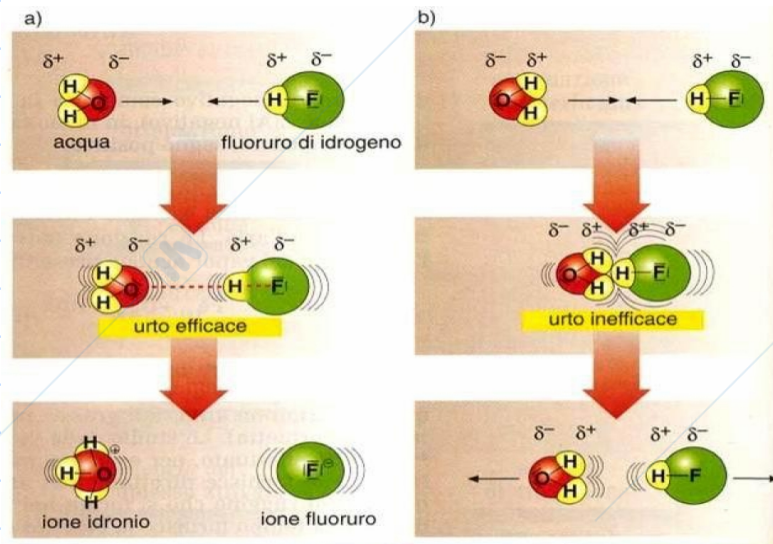
n_A e n_B = numero di molecole di massa m_A e m_B in 1cm^3
 μ (massa ridotta) $1/\mu = 1/m_A + 1/m_B$

per avere Z' con unità di misura di k (reaz semplice bimolecolare)

- DIVIDERE per il NUMERO di AVOGADRO
- MOLTIPLICARE per 1000

es per $n_A = n_B = 1 \rightarrow Z' (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}) = \frac{1000}{N_A} \left(\frac{8\pi RT}{N\mu}\right)^{1/2} (v_A + v_B)^2$

La velocità di reazione è influenzata anche dall'ORIENTAZIONE al momento della collisione



Nella teoria delle collisioni abbiamo:

$$k = p \cdot z \cdot f \quad k = \underbrace{A}_{p \cdot z} \cdot \underbrace{e^{-E_A/RT}}_f$$

p = FRAZIONI di URTI con OPPORTUNA ORIENTAZIONE

z = FREQUENZA delle COLLISIONI

f = FRAZIONE DELLE COLLISIONI AVENTI UN'ENERGIA SUPERIORE a E_A

Dipendenza della temperatura di p f z :

p indipendente dalla temperatura

z : all'aumentare di T aumenta la velocità media delle molecole di gas e quindi la frequenza di collisione

→ z è \propto alla velocità quadratica media che è \propto a \sqrt{T}
quindi $z \propto \sqrt{T}$

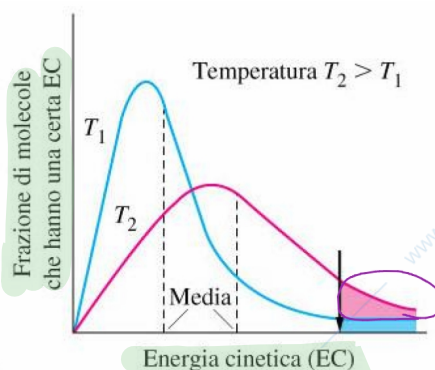
f : dipende fortemente dalla T → $f = e^{-E_A/RT}$
aumenta al diminuire di E_A (SEMPRE POSITIVA)

IMPORTANTE

FIGURA 15-8

Distribuzione delle energie cinetiche molecolari

Ad entrambe le temperature, la frazione di tutte le molecole con energia cinetica in eccesso rispetto al valore indicato dalla freccia nera è piccola. (Si notino le aree ombreggiate a destra). Alla temperatura maggiore T_2 (in rosso) peraltro, questa frazione è considerevolmente maggiore di quella alla temperatura inferiore T_1 (in blu).

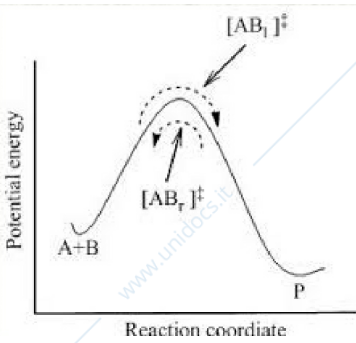


Alla T_1 abbiamo un numero maggiore di molecole con EC bassa

Teoria dello stato di transizione

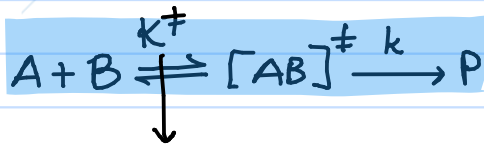
Proposta da Henry Eyring per comprendere la cinetica delle reazioni a livello molecolare.

ASSUNTO: urto tra molecole e si forma una specie instabile detta **COMPLESSO ATTIVATO** o STATO DI TRANSIZIONE \ddagger



Lo stato di transizione è ad **alta energia potenziale** quindi sempre nell'atto di decomporre!

INTERMEDIO NON STABILE, NON ISOLABILE e NON DEFINIBILE



COSTANTE DI PSEUDO EQUILIBRIO

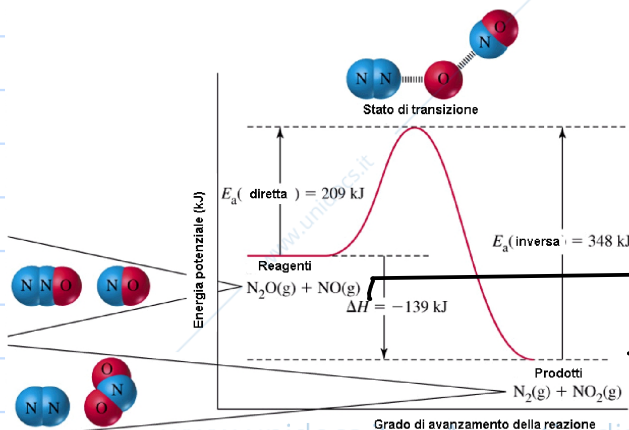
I reagenti sono in equilibrio con lo stato di transizione

La velocità complessiva $v = k[AB]^\ddagger$ è influenzata dalla velocità di decomposizione di AB^\ddagger (k)

L'energia cinetica viene assorbita dal complesso attivato e si concentra nei legami che si devono rompere o formare. Spesso nel complesso attivato non distinguiamo gli angoli di legame.

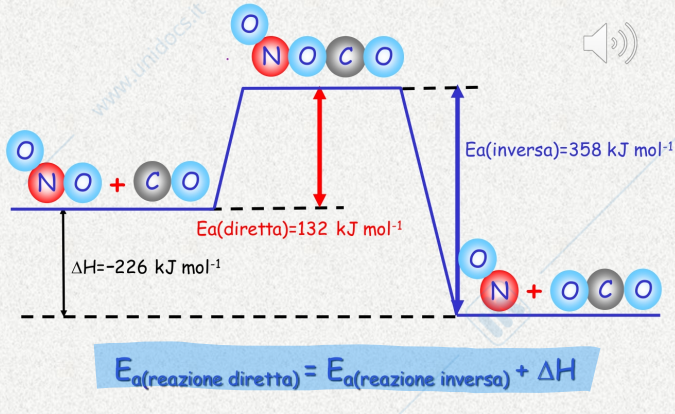
La VELOCITÀ di REAZIONE dipende da:

- CONCENTRAZIONE del COMPLESSO ATTIVATO
- VELOCITÀ CON CUI SI DISSOCIA a DARE I PRODOTTI → si scinde quando ha luogo un'opportuna vibrazione di ampiezza sufficiente. La frequenza di vibrazione si può assimilare alla velocità con cui il complesso si rompe



ΔH di reazione

→ La reazione è esoterma



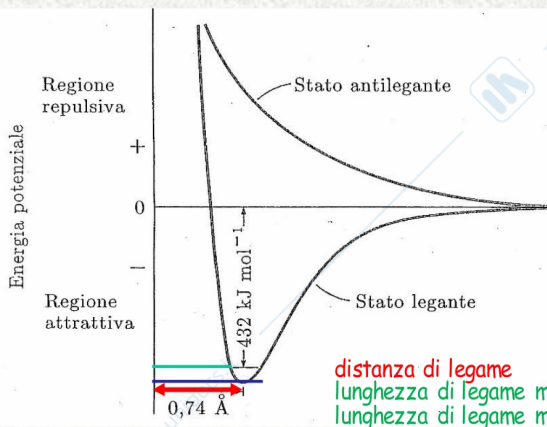
Reazione esotermica → energia prodotti è minore dei reagenti

E_A → differenza punto di max e energia (DIRETTA) dei reagenti

E_A (INVERSA) → differenza punto di max e energia prodotti

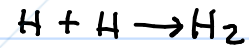
E_A e ΔH^\ddagger (entalpia di attivazione) prendono lo stesso significato fisico di barriera energetica. La reazione tenderà a seguire un cammino che richiede la quantità minima di energia

Superfici di energia potenziale

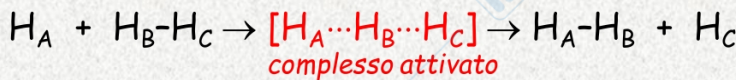
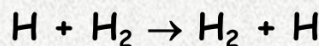


Curva dell'energia potenziale per la molecola H_2 in funzione della distanza internucleare dei due atomi che si avvicinano l'uno all'altro

COMBINAZIONE di 2 ATOMI di IDROGENO A DARE LA MOLECOLA BIATOMICA



Reazione di scambio tra l'idrogeno atomico e la molecola di idrogeno:



Convalida di E_A di misura e calcolare per capire se il percorso stimato è giusto

Superficie dell'energia potenziale

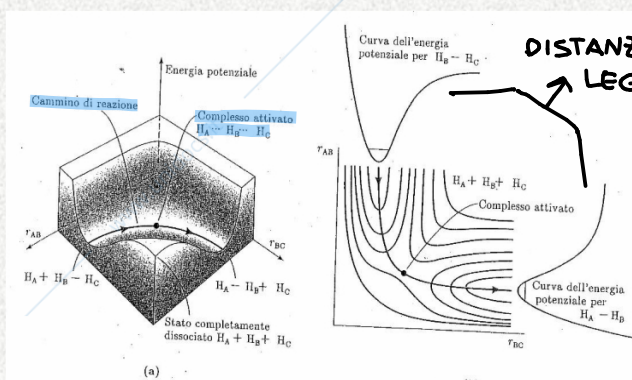
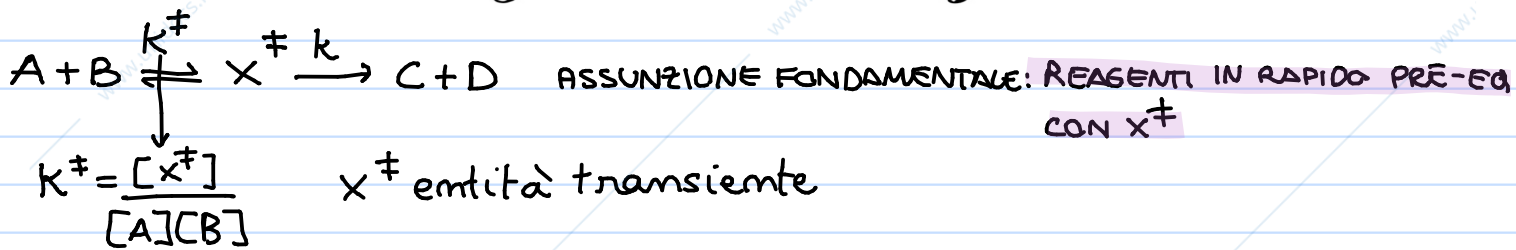


Diagramma dei contorni della superficie di energia potenziale

Equazione di Eyring



Il complesso attivato si avvicina allo stato di transizione con il moto vibrazionale di frequenza ν

La frequenza di attraversamento dello stato di transizione è proporzionale solo alla frequenza vibrazionale lungo la coordinata di reazione

$$k^\ddagger (\text{cost di velocità della formaz del complesso attivato}) = k \nu$$

1° STADIO di REAZIONE

- k è il coefficiente di trasmissione (si ammette sia = 1)
- ν frequenza di vibrazione del complesso nel grado di libertà che porta alla formazione dei prodotti
 - ↳ possono esserci delle ν che non vanno bene che distruggono il complesso attivato

$$\text{VELOCITÀ di REAZIONE (2° STADIO)} = \nu [X^\ddagger]$$

essendo X^\ddagger una specie transiente difficile da quantificare si sfrutta l'eq

$$\text{VELOCITÀ} = \nu \cdot K^\ddagger [A][B] = k [A][B]$$

per calcolare sia ν che K^\ddagger si utilizza la termodinamica statistica:

- lunghezze di legame
- masse atomiche
- frequenze vibrazionali dei reagenti e dei complessi attivati

$$\text{Dalla TERMODINAMICA STATISTICA: } K^\ddagger = \frac{k_B \cdot T}{h \nu} \cdot \bar{K}^\ddagger$$

\bar{K}^\ddagger = costante di equilibrio reag-complesso attivato relativa a TUTTI I GRADI DI LIBERTÀ MENO UNO, cioè quello che è la vibrazione che porta X^\ddagger verso lo stato di transizione ai prodotti

quando l'energia termica ($k_B T$) è confrontabile con l'energia vibrazionale ($h \nu$) X^\ddagger va verso i prodotti

$$\nu = \frac{k_B \cdot T}{h}$$

partendo da $k = \nu K^\ddagger$ e sostituendo $K^\ddagger = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \bar{K}^\ddagger$ ottengo

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \bar{K}^\ddagger (M^{1-m}) \quad M \text{ è molarità; } m \text{ è molarità}$$

UNITÀ DI MISURA: [?] [s⁻¹] [?]

se $m=1$ $M^0=1$ e k è espressa in s⁻¹

se $m=2$ M^{-1} e k è espressa in M⁻¹s⁻¹

Secondo la teoria della velocità assoluta è possibile calcolare \bar{K}^\ddagger dalle proprietà molecolari assolute delle molecole

FORMULAZIONE TERMODINAMICA

Se si considera \bar{K}^\ddagger come una normale costante di equilibrio si può collegare alle proprietà termodinamiche della reazione

$$\Delta G^\ddagger = G(\text{complesso attivato}) - G(\text{reagenti})$$

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln \bar{K}^\ddagger \rightarrow \bar{K}^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

quindi: $k = \frac{k_B \cdot T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} (M^{1-m})$

↳ indipendente dalla natura delle molecole e velocità è sempre determinata da ΔG^\ddagger

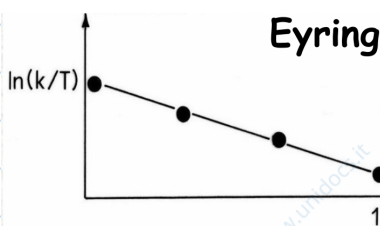
se scrivo $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ ottengo

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} (M^{1-m})$$

ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger cost per piccole variazioni di T (50K)

Se i reagenti sono atomi o molecole semplici → ΔS^\ddagger valore piccolo positivo o negativo
 Se sono molecole grandi ΔS^\ddagger valore grande o positivo o negativo

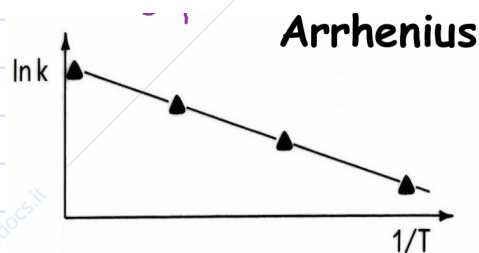
Im grafico $\ln k/T$ in funzione di $1/T$ ho andamenti lineari con pendenza negativa.



ΔH^\ddagger è legata alla rottura e formazione di legami nella generazione di X^\ddagger

ΔH^\ddagger basso cinetica veloce

→ ΔH^\ddagger e E_A STESSO SIGNIFICATO



$$\ln(k/T) = \ln\left(\frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

y
INTERCETTA
SLOPE
x

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

y
INT
SLOPE
x

Equazioni di velocità differenziali e integrate

● EQUAZIONI CINETICHE DIFFERENZIALI

Rammo validità puntuale e si determinano empiricamente

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} - \frac{\Delta[R]}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} + \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = - \frac{d[R]}{dt} = + \frac{d[P]}{dt}$$

$v = k_t [R]^m$ k è costante a temperatura costante e ha dimensioni diverse a seconda dell'ordine di reazione

Power law

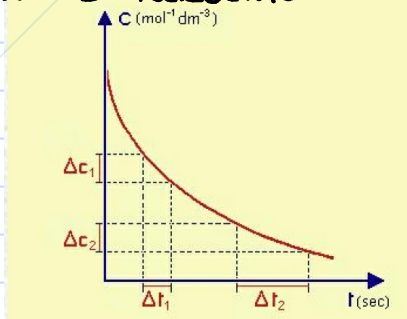
ORDINE	EQUAZIONE $-\frac{d[A]}{dt} =$	DIMENSIONI di k	UNITÀ di MISURA
1 ^a	$k_T[A]$	t^{-1}	t^{-1}
2 ^a	$k_T[A]^2$	} $M^{-1} t^{-1}$	Lit. \cdot mole ⁻¹ t ⁻¹
2 ^a (1 ^a per A e B)	$k_T[A][B]$		
m^{mo}	$k_T[A]^m$	} $M^{1-m} \cdot t^{-1}$	mole ^(1-m) Lit ^(1-m) t ⁻¹
m^{mo} , ordine tot $m=a+b$	$k_T[A]^a[B]^b$		
zero	k_T	$M \cdot t^{-1}$	mole Lit ⁻¹ t ⁻¹

● EQUAZIONI CINETICHE INTEGRATE

Rammo validità generale (per osservare profilo globale delle specie della reazione)

si determinano integrando le equazioni differenziali

PROFILO REAGENTE



SEMPRE! → la velocità di reazione rallenta all'aumentare del tempo

$\Delta c_1 = \Delta c_2$ ma $\Delta t_1 < \Delta t_2$
si allungano i tempi per lo stesso decremento di concentrazione

sono in funzione di $[R]$ e/o $[P]$ vs t
scritte in funzione di:

- concentrazioni delle specie
- grado di avanzamento $q = ([A]^0 - [A]) / [A]^0$; $0 < q < 1$
- tempo di dimezzamento della specie reagente, $t_{1/2} = [A]^0 / 2$
- concentrazione del reagito $[x]$

Reazioni del 1° ordine

La velocità con cui diminuisce la concentrazione del reagente è proporzionale alla concentrazione di quel reagente

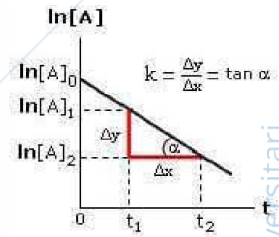
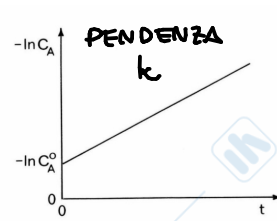
$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A \xrightarrow{\text{INTEGRO}} -\ln C_A = kt + \text{cost}$$

per $t=0$ $C_A = C_A^0$, quindi $\text{cost} = -\ln C_A^0$

- $-\ln C_A = -\ln C_A^0 + kt$

- $\ln(C_A^0/C_A) = kt$

- $C_A/C_A^0 = e^{-kt}$ FORMA ESPONENZIALE, $\frac{C_A}{C_A^0}$ esprime la frazione di A non ancora reagita al tempo t. Tale frazione diminuisce esponenzialmente nel tempo e tende asintoticamente a zero. Non dipende da C_A^0

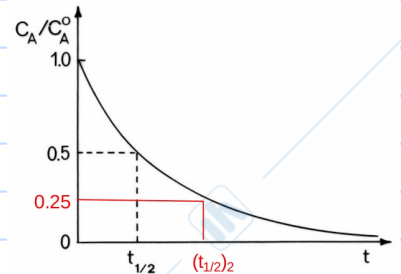


TEMPO di DIMEZZAMENTO

$$[A]_{1/2} = [A^0] / 2$$

TEMPO di SEMITRASFORMAZIONE

$$\ln\left(\frac{C_A^0 \cdot 2}{C_A^0}\right) = \ln 2 = k t_{1/2} \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$



È indipendente dalla concentrazione iniziale

GRADO DI AVANZAMENTO

Rappresenta l'avanzamento di reazione espresso in termini di concentrazioni diviso per la concentrazione iniziale dell'agente limitante

$$g_t = \frac{C_A^0 - C_{A,t}}{C_A^0} \quad \left| \begin{array}{l} \text{PER REAZIONI CONSECUTIVE} \\ A \rightarrow B \end{array} \right.$$

grandezza adimensionale
 $0 < g < 1$

$$g_t = \frac{C_A^0 - C_{A,t}}{C_A^0 - C_{A,\infty}} \quad \left| \begin{array}{l} \text{PER REAZIONI ALL'EQUILIBRIO} \\ A \rightleftharpoons B \end{array} \right.$$

$C_{A,\infty}$ è la conc. di A a equilibrio instaurato

$$C_A = C_A^0 (1 - g) \rightarrow \ln \frac{1}{1 - g} = kt$$

CONCENTRAZIONE DEL REAGITO [x]

a ogni tempo t: $[A]_t = [A]^0 - [x] \rightarrow \frac{d[x]}{dt} = k([A]^0 - [x])$
integrando tra $x=0$ e x_t

- $-\ln([A]^0 - [x]) = kt - \ln[A]^0$

- $\ln([A]^0 / ([A]^0 - [x])) = kt$

- $[A]^0 - [x] = [A]^0 e^{-kt}$

- $[A]^0 / ([A]^0 - [x]) = e^{kt}$

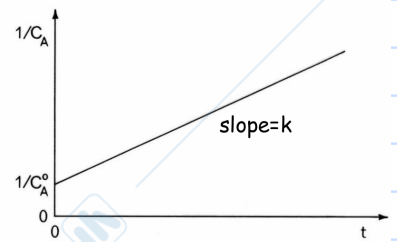
Reazioni del 2° ordine

● PRIMO CASO (1 REAGENTE O 2 CON CONCENTRAZIONI INIZIALI UGUALI)

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad ; \quad v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B$$

INTEGRAZIONE: $1/C_A = kt + \text{cost}$

$$-\int \frac{dC_A}{C_A^2} = k dt \quad \int x^m = \frac{x^{m+1}}{m+1} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{C_A} = kt + \text{cost}$$



Considerando le condizioni iniziali: per $t=0, C_A = C_A^0 \rightarrow \text{cost} = 1/C_A^0$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = kt \quad \rightarrow \quad \frac{1}{C_A} = \frac{kt \cdot C_A^0 + 1}{C_A^0} \quad \rightarrow \quad \frac{C_A}{C_A^0} = \frac{1}{1 + kt C_A^0}$$

La frazione non ancora reagita di A diminuisce nel tempo con una dipendenza di C_A^0 e tende asintoticamente a zero

TEMPO DI DIMEZZAMENTO

$$\frac{2}{C_A^0} - \frac{1}{C_A^0} = kt_{1/2} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{C_A^0} = kt_{1/2} \quad \rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{1}{C_A^0 \cdot k} \quad \text{dipende da } C_A^0$$

GRADO DI AVANZAMENTO

$$C_A = C_A^0 (1-g) \quad \rightarrow \quad \frac{1}{C_A^0 (1-g)} - \frac{1}{C_A^0} = kt \quad \rightarrow \quad \frac{1 - 1 + g}{C_A^0 (1-g)} = kt \quad \rightarrow \quad \frac{g}{1-g} = kt C_A^0$$

● SECONDO CASO $C_A^0 \neq C_B^0$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B \quad ; \quad C_A = C_A^0 - x \quad C_B = C_B^0 - x$$

$$\rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dx}{dt} = k (C_A^0 - x)(C_B^0 - x)$$

integro usando il metodo di decomposizione di frazioni razionali in elementi semplici

$$\int \frac{dx}{(C_A^0 - x)(C_B^0 - x)} = M \int \frac{dx}{(C_A^0 - x)} + N \int \frac{dx}{(C_B^0 - x)}$$

$$\frac{1}{(C_A^0 - x)(C_B^0 - x)} = \frac{M(C_B^0 - x) + N(C_A^0 - x)}{(C_A^0 - x)(C_B^0 - x)} = \frac{MC_B^0 - Mx + N C_A^0 - Nx}{(C_A^0 - x)(C_B^0 - x)}$$

$$MC_B^0 + N C_A^0 - x(M+N) = 1$$

SOMMA DI UN TERMINE VARIABILE + TERMINE COSTANTE CHE DEVONO ESSERE UGUALI A TERMINE COST (1)

$$\begin{cases} (M+N)x=0 \\ M C_B^\circ + N C_A^\circ = 1 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} M = -N \\ M C_B^\circ - M C_A^\circ = 1 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} M = -N \\ M = \frac{1}{C_B^\circ - C_A^\circ} \end{cases} \begin{cases} N = \frac{1}{C_A^\circ - C_B^\circ} \\ M = -\frac{1}{C_A^\circ - C_B^\circ} \end{cases}$$

si ottiene integrando $\rightarrow \int \frac{1}{a-x} = -\ln(a-x) + \text{cost}$

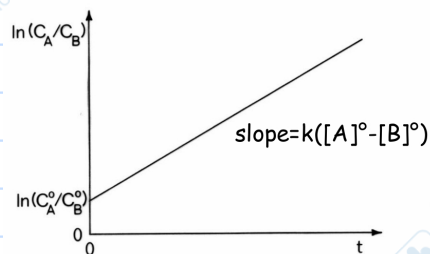
$$\frac{1}{C_A^\circ - C_B^\circ} [\ln(C_A^\circ - x) - \ln(C_B^\circ - x)] = kt + \text{cost}$$

$$\ln\left(\frac{C_A^\circ - x}{C_B^\circ - x}\right) = kt \cdot (C_A^\circ - C_B^\circ) + \text{cost} = \ln\left(\frac{C_A}{C_B}\right) = kt(C_A^\circ - C_B^\circ) + \text{cost}$$

considerando per $t=0$ $C_A = C_A^\circ$ e $C_B = C_B^\circ \rightarrow \text{cost} = \ln\left(\frac{C_A^\circ}{C_B^\circ}\right)$

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_B}\right) = kt(C_A^\circ - C_B^\circ) + \ln\left(\frac{C_A^\circ}{C_B^\circ}\right)$$

$$\ln\left(\frac{C_A^\circ - x}{C_B^\circ - x}\right) - \ln\left(\frac{C_A^\circ}{C_B^\circ}\right) = kt(C_A^\circ - C_B^\circ)$$



$$\ln\left(\frac{C_A^\circ - x}{C_B^\circ - x}\right) \frac{C_B^\circ}{C_A^\circ} = kt(C_A^\circ - C_B^\circ) = \frac{1}{C_A^\circ - C_B^\circ} \ln \frac{C_A \cdot C_B^\circ}{C_B \cdot C_A^\circ} = kt \quad | \quad B \text{ in difetto}$$

se B è reagente in difetto tende asintoticamente a zero

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{C_B^\circ}{C_A} e^{-(C_B^\circ - C_A^\circ) \cdot kt}$$

TEMPO di DIMEZZAMENTO con B in difetto

$$x = C_B^\circ / 2$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{(C_A^\circ - C_B^\circ) \cdot k} \ln \left[\frac{C_A^\circ - C_B^\circ / 2}{C_B^\circ - C_B^\circ / 2} \cdot \frac{C_B^\circ}{C_A^\circ} \right] = \frac{1}{(C_A^\circ - C_B^\circ) k} \ln \frac{\frac{2C_A^\circ - C_B^\circ}{2} \cdot \frac{C_B^\circ}{C_A^\circ}}{\frac{2C_B^\circ - C_B^\circ}{2}}$$

$$= \frac{1}{(C_A^\circ - C_B^\circ) k} \ln \frac{\frac{2C_A^\circ - C_B^\circ}{2} \cdot \frac{C_B^\circ}{C_A^\circ}}{\frac{C_B^\circ}{2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{(C_A^\circ - C_B^\circ) k} \ln \frac{2C_A^\circ - C_B^\circ}{C_A^\circ}$$

GRADO DI AVANZAMENTO B reagente in difetto

$$C_B = C_B^0(1-g) \quad C_A = C_A^0 - C_B^0 g$$

$$\ln \left[\frac{(C_A^0 - C_B^0 g) \cdot \frac{C_B^0}{C_A^0}}{C_B^0(1-g)} \right] = kt (C_A^0 - C_B^0)$$

$$\ln \left[\frac{C_A^0 - C_B^0 g}{C_A^0(1-g)} \right] = (C_A^0 - C_B^0) kt$$

Reazioni di ordine n

Caso più semplice: reazione di ordine n rispetto a un solo reagente o a più reagenti con concentrazioni uguali

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC^m \quad \text{solo per } m \neq 1$$

$$\text{integrando ottengo: } -\int \frac{dC}{C^m} = \int k dt \quad \frac{1}{C^{m-1}} = (m-1) \cdot kt + \text{cost}$$

$$\text{per } t=0 \quad C=C^0 \rightarrow \text{cost} = \frac{1}{(C^0)^{m-1}}$$

$$\frac{1}{C^{m-1}} - \frac{1}{(C^0)^{m-1}} = (m-1)kt$$

TEMPO di DIMEZZAMENTO

$$\frac{2^{m-1}}{(C^0)^{m-1}} - \frac{1}{(C^0)^{m-1}} = (m-1)kt_{1/2} \rightarrow \frac{2^{m-1} - 1}{(C^0)^{m-1}} = (m-1)kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{m-1} - 1}{(C^0)^{m-1}} \cdot \frac{1}{k(m-1)}$$

Reazioni di ordine zero

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \rightarrow \text{integrando ho } C = C^0 - kt$$

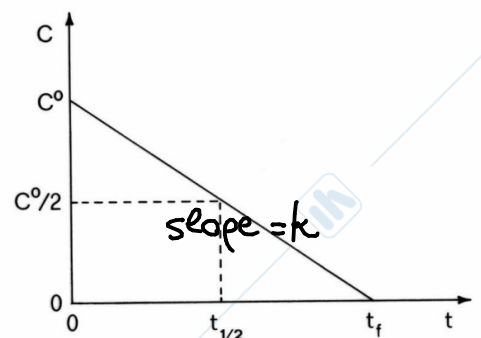
per il t_f (tempo finale) ho:

$$-\int_{C^0}^0 dC = k \int_0^{t_f} dt \rightarrow t_f = \frac{C^0}{k}$$

per il $t_{1/2}$:

$$-\int_{C^0}^{C^0/2} dC = k \int_0^{t_{1/2}} dt \quad -C^0 + C^0/2 = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{C^0}{2k}$$



Sono sufficienti 2 tempi di semitrasformazione per ultimare la reazione

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