

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Insegnamento di **Chimica Generale**
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Cinetica Chimica (cap. 14)

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>



Argomenti Trattati

- **Variabili cinetica e costanti specifiche di velocità**
- **Leggi di velocità integrate - casi semplici**
- **Meccanismo di Reazione - Stadi Elementari**
- **Velocità di reazione dal meccanismo di reazione**
- **Fasi determinanti la velocità**
 - **Stato Stazionario**
- **Teoria delle Collisioni**
 - **Fattore A e Energia di attivazione E**
- **Profilo di reazione**
 - **Energia di attivazione e Distribuzione MB**
- **Catalisi omogenea ed eterogenea**
- **Reazioni auto-catalitiche e cicliche (a catena)**
- **Catalisi Enzimatica**



Cinetica e sua Importanza

- La Cinetica Chimica è **lo studio delle velocità di reazione**, come cambia la velocità di reazione al variare delle condizioni, e quali eventi molecolari avvengono nel corso del processo complessivo.
- La conoscenza della cinetica è essenziale per controllare le reazioni sia in laboratorio che sul piano industriale e anche in natura:
 - Per assicurare che le reazioni si completino in tempi ragionevoli
 - Per assicurare che le reazioni non vadano fuori controllo
 - Per raggiungere rese ottimali senza scarti o sotto-prodotti indesiderati.



Quali variabili influenzano la velocità di reazione?

MOLTI

- La concentrazione dei reagenti e dei prodotti
- L'area superficiale di un reagente solido o catalizzatore
- La pressione dei componenti gassosi
- La temperatura del sistema
- La presenza di luce
- La presenza di inibitori
-



La termodinamica fornisce informazioni sulle proprietà del sistema chimico all'equilibrio, ma non dice nulla sul tempo necessario a raggiungere tale stato (velocità di reazione).

La velocità di reazione è l'oggetto della cinetica chimica.

$$\text{Velocità : } v = f(\text{Concentrazione}) = \frac{d[C]}{dt}$$

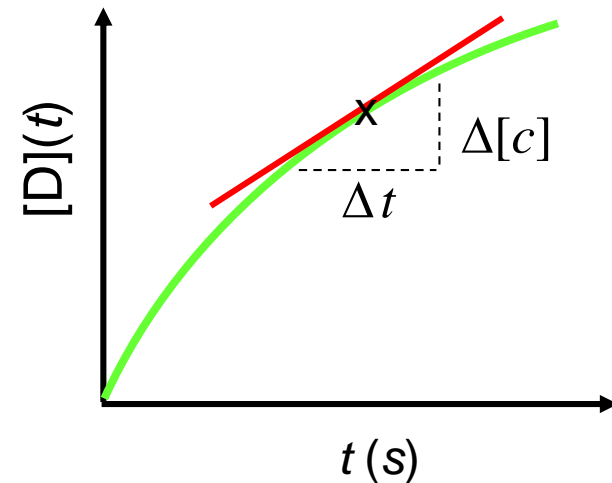
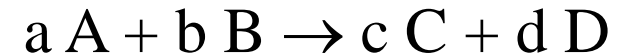
$[C]$ (o c) è la concentrazione del prodotto C ; t è il tempo

La velocità di una reazione dipende dalla grandezza barriera di attivazione ΔG_{tr}^\ddagger come si vedrà in seguito.

Velocità di Reazione: Definizione

- ▶ La **velocità di reazione** è definita come la **variazione della concentrazione** di un componente della miscela **nell'unità di tempo**
- ▶ In termini matematici la **velocità istantanea** è la derivata della funzione concentrazione rispetto al tempo - limite del rapporto incrementale $\Delta[c]/\Delta t$

generica reazione



$$v = \frac{dc}{dt}$$

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

In figura:

$$c = [D]$$

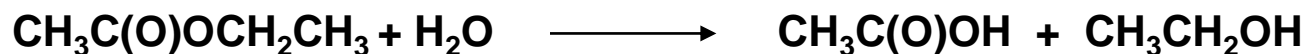


Misura della Velocità di Reazione

La velocità di una reazione si determina seguendo la variazione della concentrazione di un prodotto o di un reagente nel tempo.

È necessario poter determinare quantitativamente la concentrazione ai vari tempi:

Reazione lenta: es.



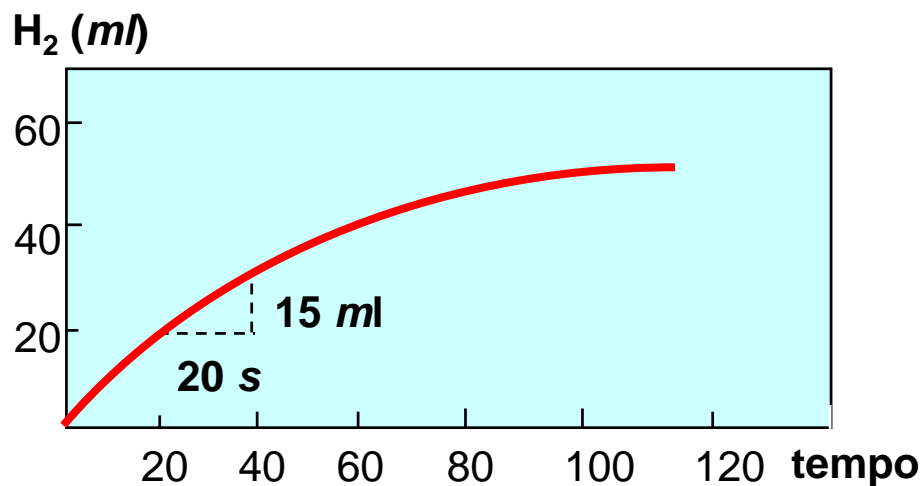
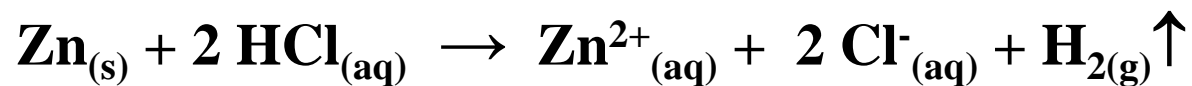
titolazione

Reazione veloce: serve una tecnica che consenta di monitorare la variazione di una proprietà fisica del sistema in modo continuo. Se la proprietà è il colore l'aumento o la diminuzione dell'assorbanza (A) si possono correlare alla concentrazione della specie che assorbe.

I laser permettono di misurare concentrazioni a intervalli di tempo anche di pico e femtosecondi.

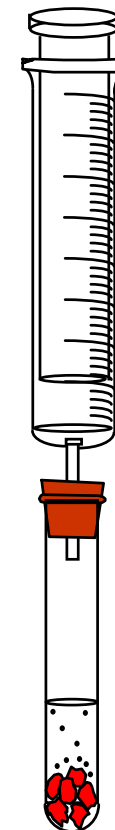


Velocità di Reazione - Esempio



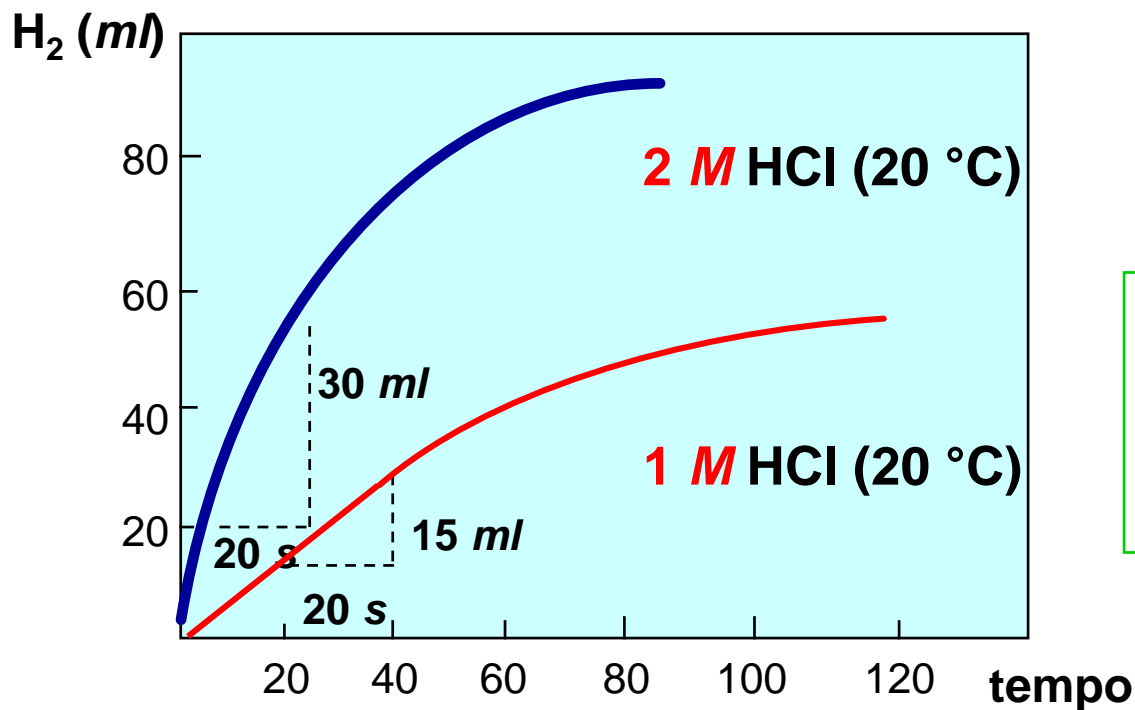
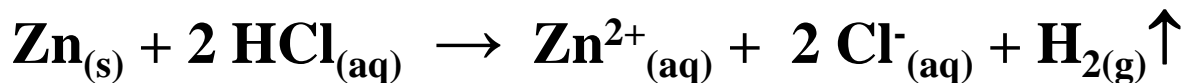
$$\text{velocità di reazione} = v = \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

variazione della concentrazione nell'unità di tempo





Fattori che Influenzano la Velocità di Reazione: Concentrazione dei Reagenti



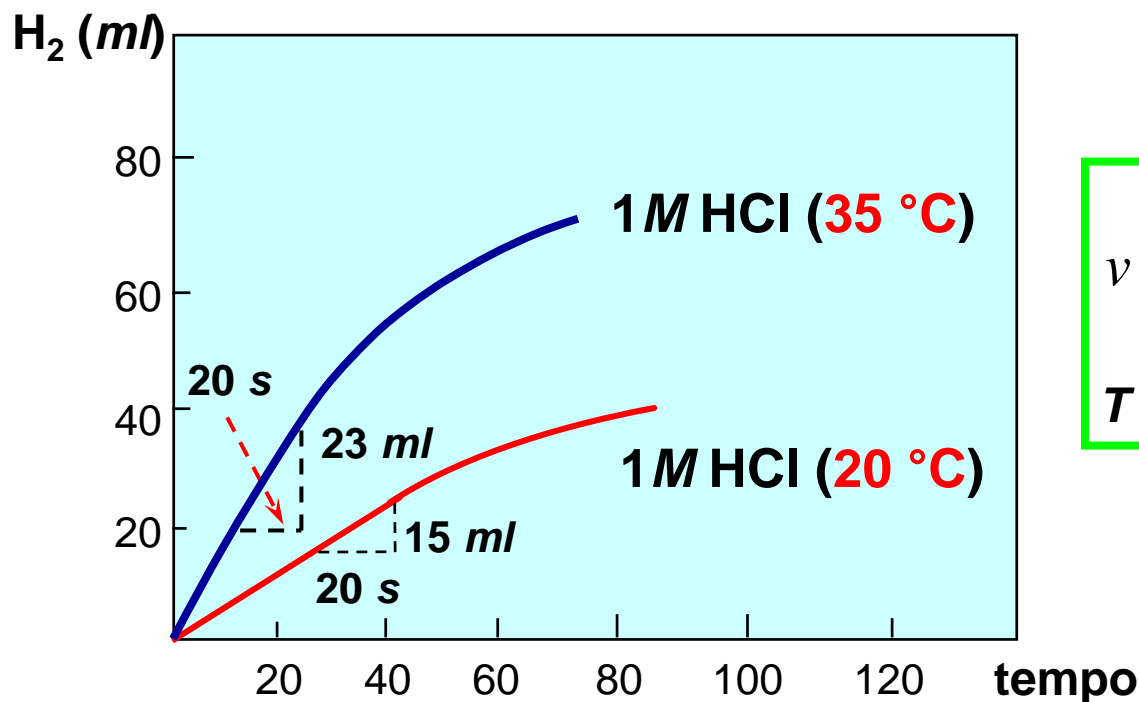
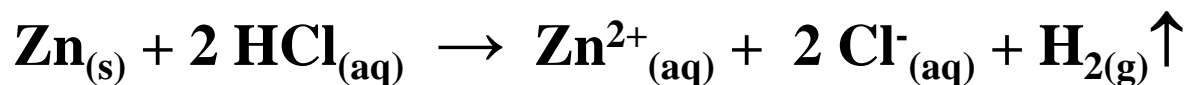
legge cinetica

$$v = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k[\text{HCl}]$$

[X] = **concentrazione**



Fattori che Influenzano la Velocità di Reazione: Temperatura

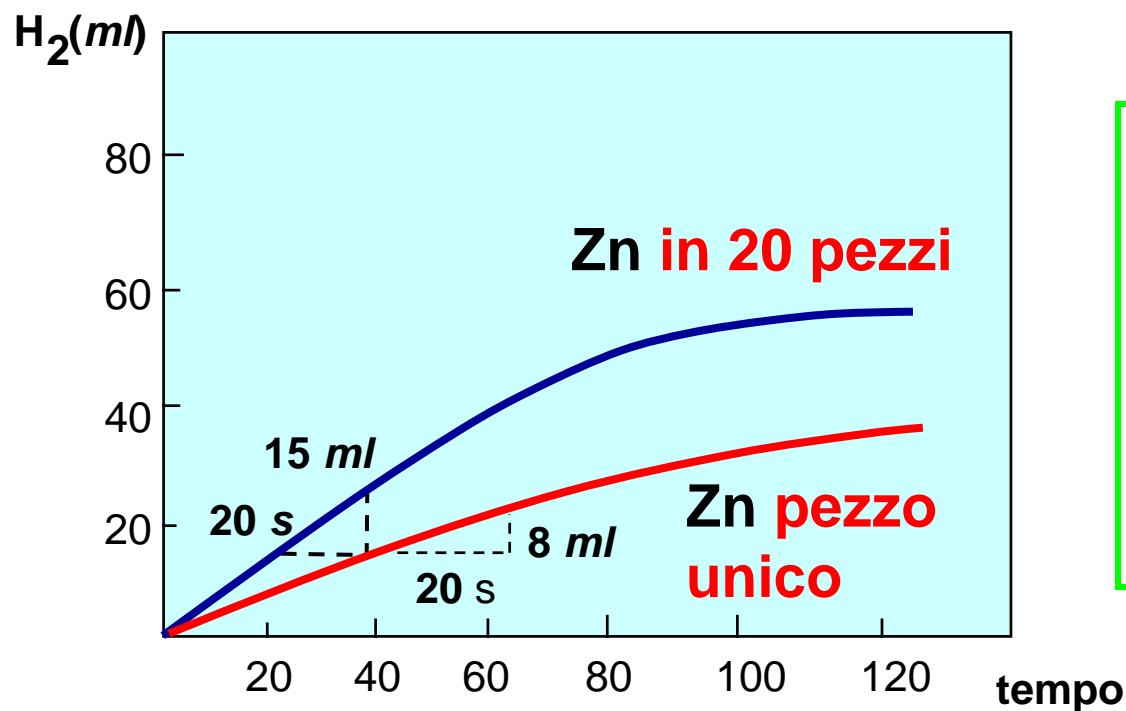
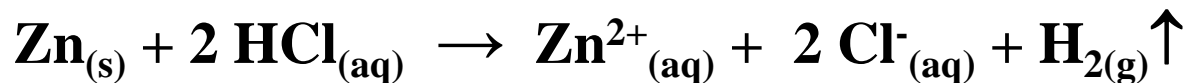


$$v = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = f[T]$$

$T = \text{temperatura (K)}$



Fattori che Influenzano la Velocità di Reazione: Area Superficiale del Solido



$$v = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = f[A_s]$$

A = area superficiale

*(sistema eterogeneo
- dipende dal grado
di suddivisione)*

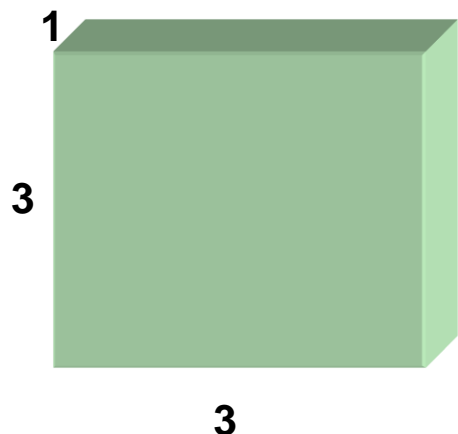
Aumento dell'Area Superficiale

Aumentando l'area superficiale si incrementano le possibilità di collisioni - più particelle sono esposte

I solidi in polvere reagiscono più in fretta di quelli in trucioli o in blocchi

I catalizzatori si usano in una forma finemente suddivisa per questa ragione

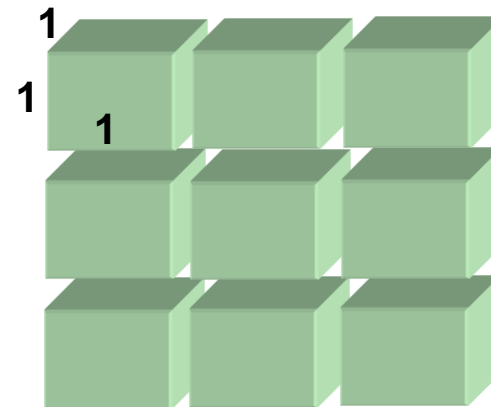
In molte reazioni organiche si opera con due fasi liquide, una acquosa, l'altra non-acquosa. Sbattere la miscela migliora la velocità di reazione per formazione di una emulsione e l'area degli strati a contatto aumenta dando più collisioni.



AREA SUPERFICIALE

$$9 + 9 + 3 + 3 + 3 + 3 = 30 \text{ unità (cm}^2\text{)}$$

TAGLIANDO IL
BLOCCO IN PEZZI
PIU PICCOLI

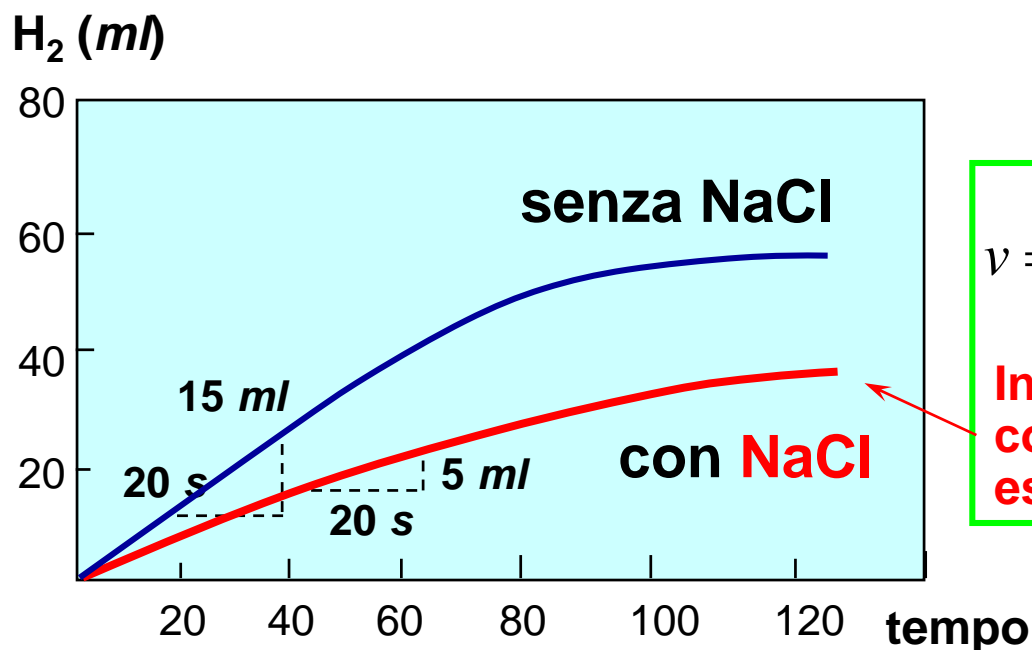
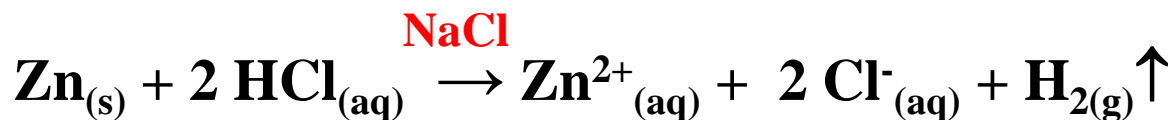


AREA SUPERFICIALE

$$9 \times (1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1) = 54 \text{ unità (cm}^2\text{)}$$



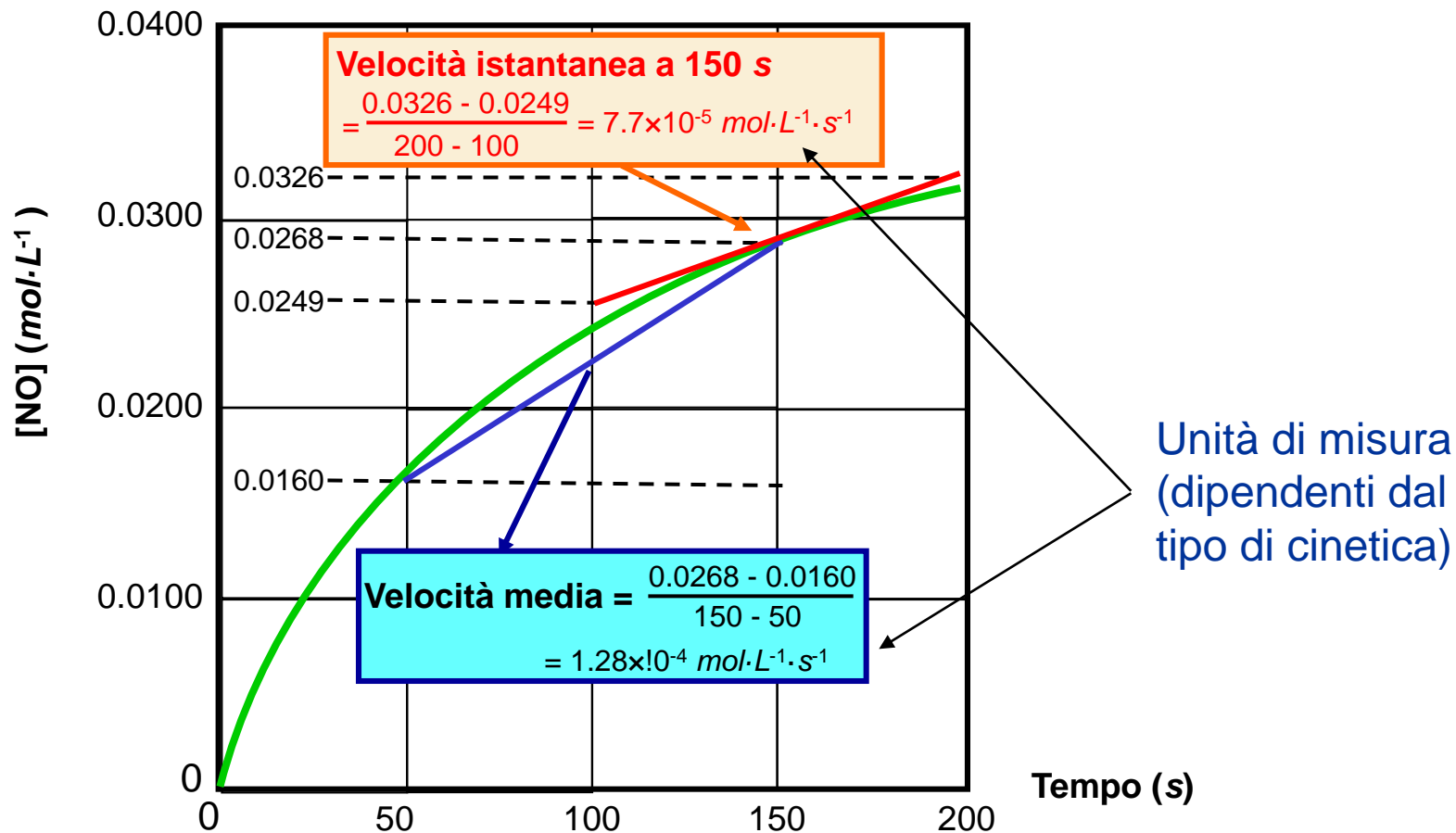
Fattori che Influenzano la Velocità di Reazione: Catalizzatori e Inibitori



$$v = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = f[\text{NaCl}]$$

**Inibizione da
componente
estraneo**

Velocità Medie ed Istantanee di Reazione

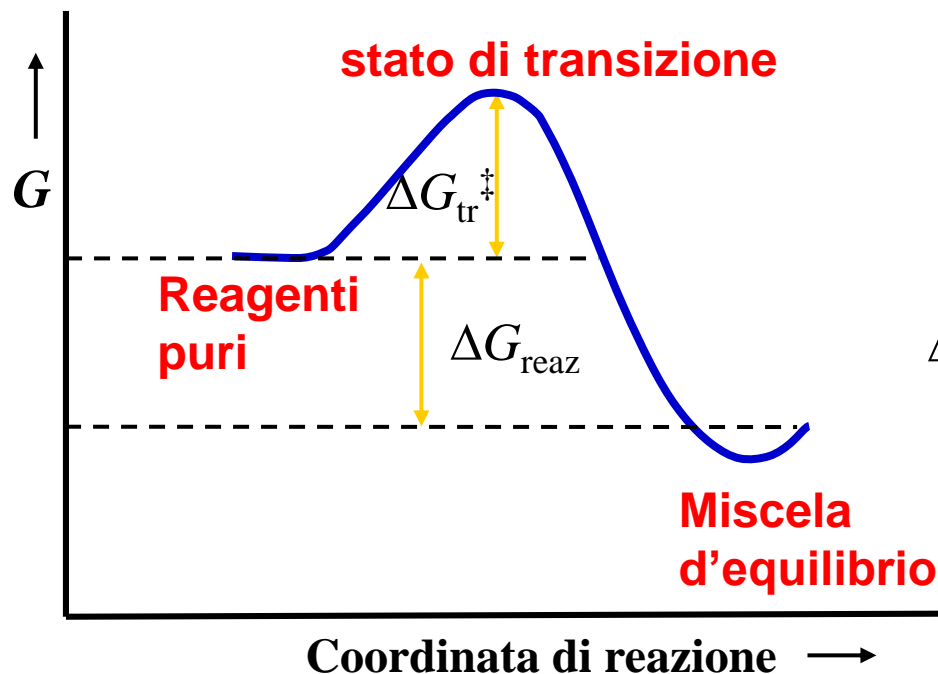


Conversione ed Avanzamento di Reazione

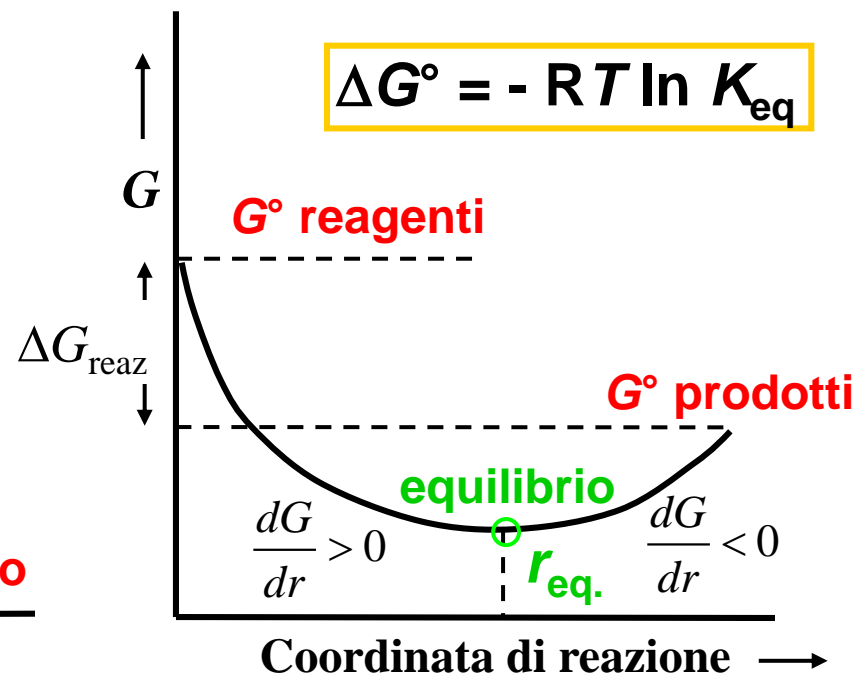
- Spesso si usa la conversione frazionale χ come misura del grado di avanzamento della reazione avvenuta
- Per una semplice reazione $A \rightleftharpoons B$
 se la concentrazione di A è pari a C_{A^0} *mol·dm⁻³* e C_A è la concentrazione al tempo t ,
 allora al tempo t la conversione di A è $\chi = \frac{C_A}{C_{A^0}}$.
- La conversione percentuale = $\chi\% = 100 \times \frac{C_A}{C_{A^0}}$
- La conversione è normalmente definita in termini del reagente limitante.

Cinetica: Energia di Attivazione

Cinetica



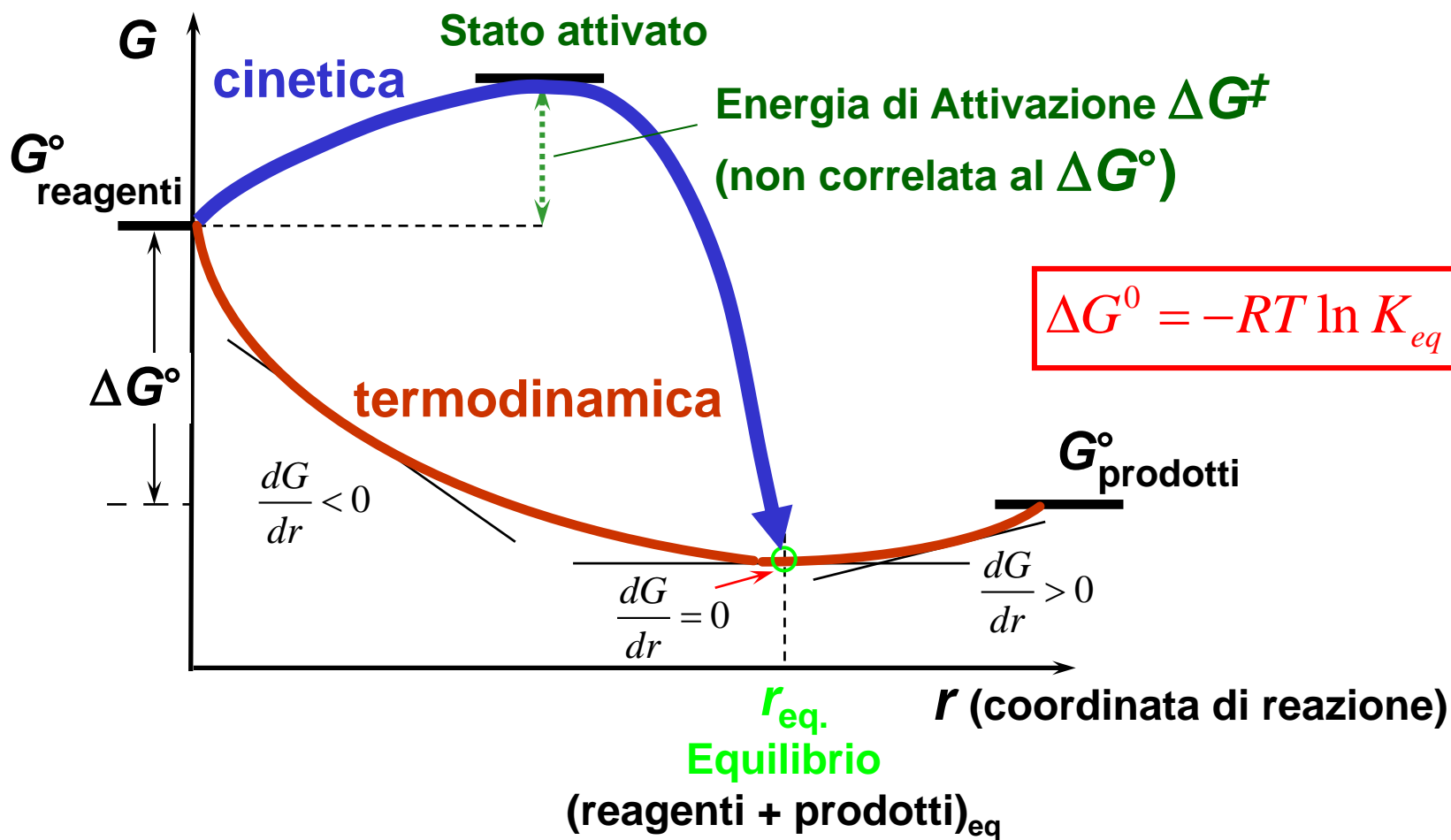
Termodinamica



In presenza di un catalizzatore la barriera di attivazione diminuisce e la velocità aumenta (fattore cinetico). Ciò non modifica la situazione energetica del sistema (termodinamiche della reazione)!



Il Cammino di Reazione

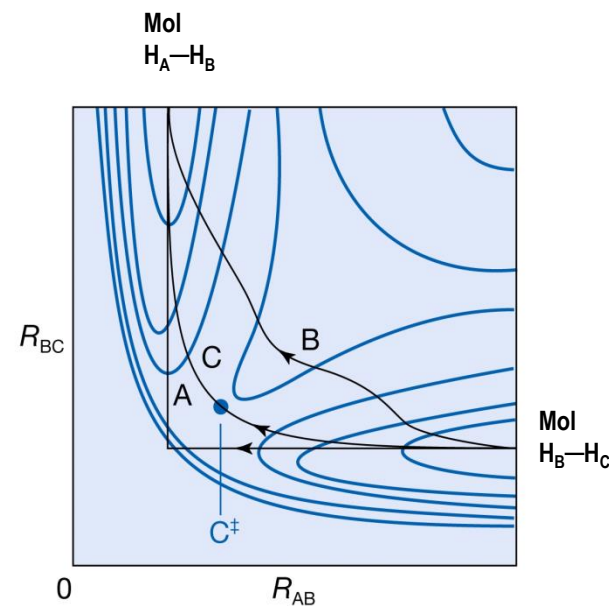


Coordinata di Reazione

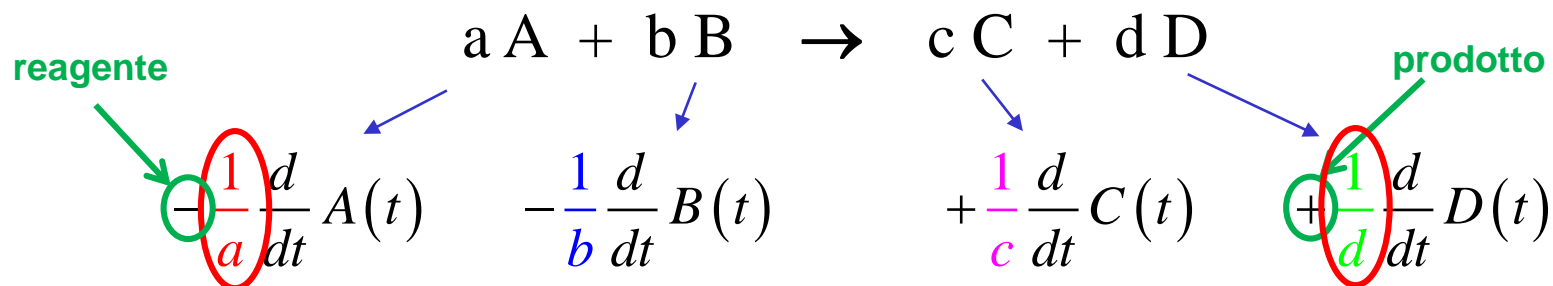
In termini rigorosi è una grandezza che segue a livello atomico cosa sta succedendo ai vari atomi nell'atto elementare della reazione. Non è una singola distanza internucleare, ma piuttosto una quantità che dipende da tutte le distanze internucleari che variano come le molecole dei reagenti sono convertite in prodotti.

Siccome però la sua definizione corretta è piuttosto complessa, la si userà qui solo come descrizione qualitativa dell'entità della trasformazione che porta dai reagenti ai prodotti.

Il concetto base che sottintende è che per avere nuovi legami alcuni atomi devono allontanarsi ed altri avvicinarsi per cui una strada adeguata deve sempre esistere anche se complessa.

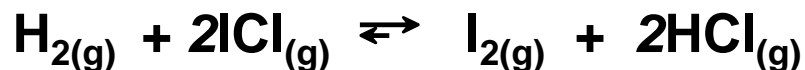


*Grafico 3-D dell'energia di tutti le possibili disposizioni di 3 atomi di idrogeno in un complesso attivato. Definisce la via più facile (il valico tra regioni di alta energia) e perciò la posizione esatta dello stato di transizione.



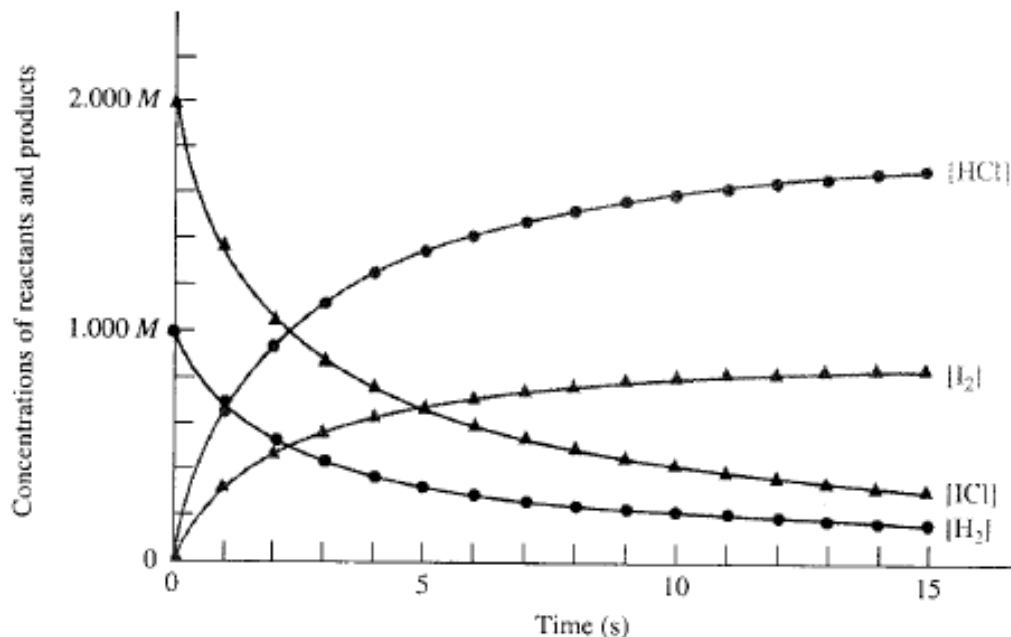
Ci si aspetta che queste quattro espressioni siano uguali, ma questo non è necessariamente il caso (in presenza di reazioni competitive e consecutive)

Meccanismo di reazione!



Velocità di reazione = $-(\Delta[\text{H}_2]/\Delta t) = -1/2 (\Delta[\text{ICl}]/\Delta t) = (\Delta[\text{I}_2]/\Delta t) = 1/2(\Delta[\text{HCl}]/\Delta t)$

In ogni intervallo di tempo Δt la velocità di scomparsa di ICl è doppia rispetto a quella di H_2 . Analogamente la velocità di formazione di HCl è doppia rispetto a quella di I_2





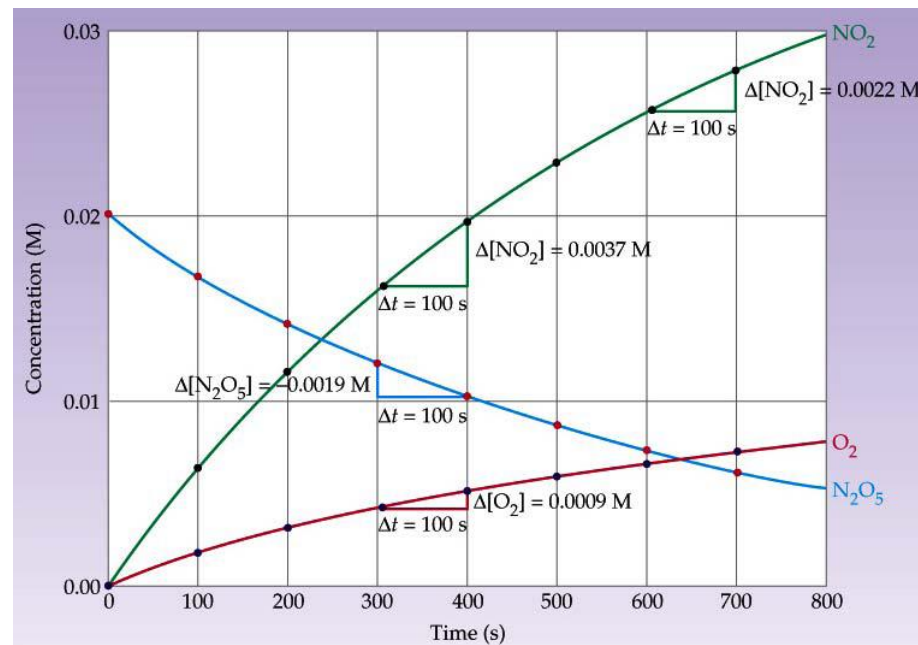
Decomposizione di N_2O_5 a dare NO_2 e O_2 :



Tempo (s)	Concentrazione (M)		
	N_2O_5	NO_2	O_2
0	0.0200	0	0
100	0.0169	0.0063	0.0016
200	0.0142	0.0115	0.0029
300	0.0120	0.0160	0,0040
400	0.0101	0.0197	0.0049
500	0.0086	0.0229	0.0057
600	0.0072	0.0256	0.0064
700	0.0061	0.0278	0.0070

Il reagente diminuisce nel tempo

I prodotti aumentano nel tempo



Dal grafico guardando da $t = 300$ a 400 s :

~~Velocità $O_2 = (0.0009M)/100s = 9 \times 10^{-6} M \cdot s^{-1}$~~
~~Velocità $NO_2 = (0.0037M)/100s = 3.7 \times 10^{-5} M \cdot s^{-1}$~~
~~Velocità $N_2O_5 = (0.0019M):100s = 1.9 \times 10^{-5} M \cdot s^{-1}$~~

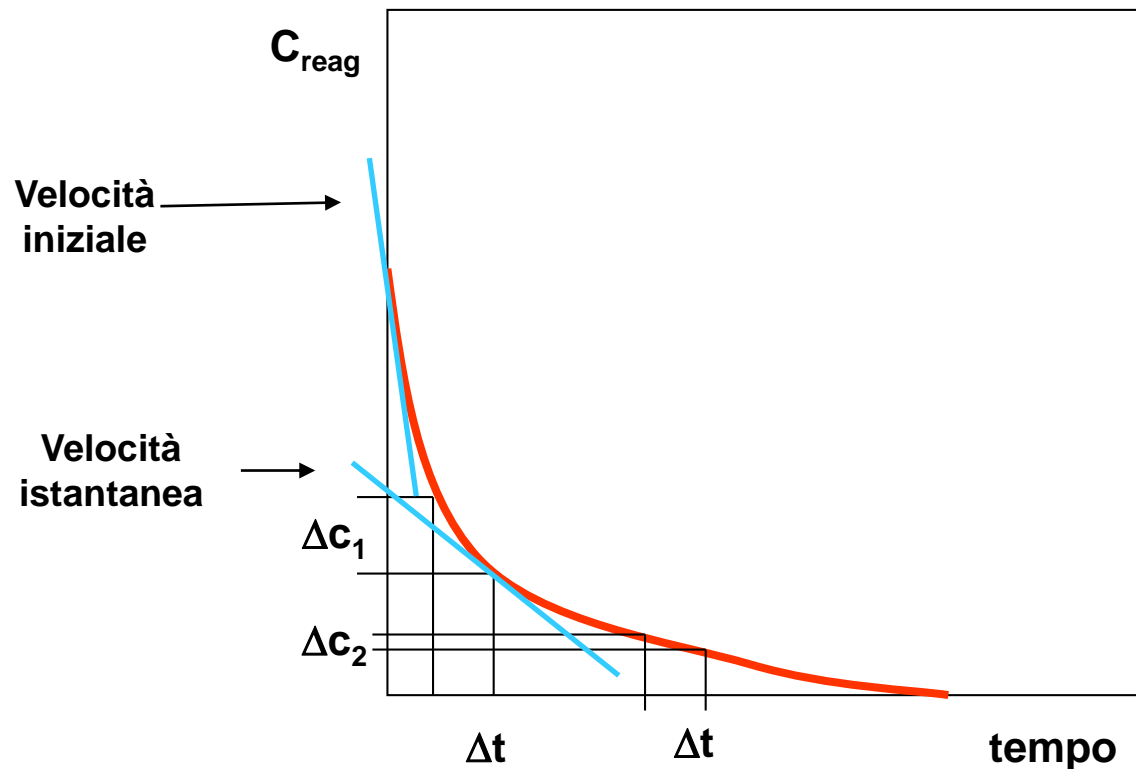
no

--
Stechiometria!!!

Velocità $NO_2 = \frac{1}{4} (0.0037M)/100s = 9.2 \times 10^{-6} M \cdot s^{-1}$

Velocità $N_2O_5 = \frac{1}{2} (0.0019M):100s = 9.5 \times 10^{-6} M \cdot s^{-1}$

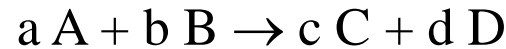
Cinetica e Velocità Iniziale



La velocità (che è il negativo della pendenza della tangente alla curva di scomparsa di un reagente in un punto che individua l'istante t) diminuisce all'aumentare del tempo e al diminuire della concentrazione di reagente.



Correla la velocità alle concentrazioni istantanee



Ci si aspetta che più A e B sono presenti più C verrà prodotto in un certo tempo, cioè

La velocità è proporzionale alla concentrazione

La teoria delle Collisioni aiuta a razionalizzare tale relazione

$$\begin{aligned} \text{velocità media} &= \frac{\text{variazione del numero di moli di C}}{\text{variazione del tempo}} \\ &= \frac{\Delta(\text{moli di C})}{\Delta t} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} \end{aligned}$$

Legge Cinetica e Ordine di Reazione

Correla la velocità v con le concentrazioni istantanee



$$v = \frac{d[D]}{dt} \quad ([D] \text{ aumenta col tempo})$$

$([A] \text{ diminuisce col tempo})$

$$v = - \frac{d[A]}{dt}$$

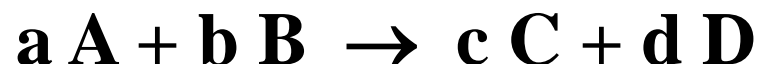
$$\text{velocità} = k [A]_{(t)}^{n_a} [B]_{(t)}^{n_b} [C]_{(t)}^{n_c} [D]_{(t)}^{n_d}$$

Ordine di reazione = $n_a + n_b + n_c + n_d$ ← **Ordine di reazione parziale rispetto a D**

Costante di velocità -
non una funzione
del tempo ma della
temperatura e pressione
 $k(T, P)$

$$velocità(t) = -\frac{1}{a} \frac{d}{dt} A(t)$$

Per cui la legge cinetica è
un'equazione differenziale.



$$\text{velocità} = k [A]_{(t)}^{n_a} [B]_{(t)}^{n_b} [C]_{(t)}^{n_c} [D]_{(t)}^{n_d}$$

$$n_a = a \quad n_b = b \quad n_c = c \quad n_d = d \quad \times \quad \text{No!}$$

La Stechiometria non determina la legge cinetica!!!
(solo per reazioni elementari questa relazione è vera)

Nota: quando l'ordine di reazione è 1 (primo ordine) non si scrive alcun esponente



Caratteristiche di k (costante cinetica)

- 1. Noti gli ordini di reazione, il valore di k si determina dai dati sperimentali*
- 2. Le sue unità di misura dipendono dall'ordine totale di reazione*
- 3. Il valore di k non cambia con le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti*
- 4. Il valore di k non cambia nel tempo*
- 5. Il valore di k cambia con la temperatura e la pressione*
- 6. Il valore di k dipende dalla presenza o meno di specie funzionanti da catalizzatore.*



Cinetica e Stechiometria

- La legge cinetica e l'ordine di reazione sono quantità **empiriche** (determinate mediante sperimentazioni). Non si possono predire dalla stechiometria
- La legge cinetica deriva dal meccanismo di base della reazione
- Si consideri due reazioni apparentemente simili di bromurazione, entrambe in soluzione acquosa.



$$v_1 = -\frac{d[Br_2]}{dt} = k_1 [C_6H_5NH_2][Br_2]$$



$$v_1 = -\frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{k_2 [C_6H_5NH_2][Br_2]}{k_3 [H^+] + k_4 [Br_2]}$$

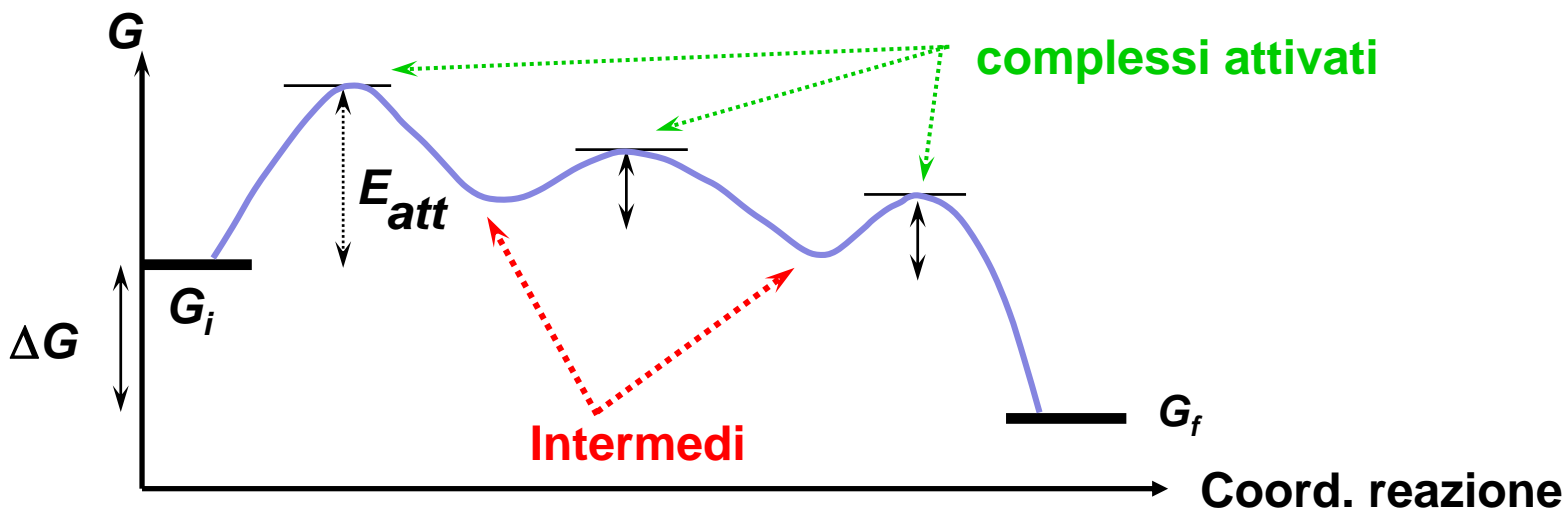
- A stechiometrie di reazioni simili non corrispondono cinetiche simili!

Reazioni Elementari e Complesse

L'ordine di una reazione non è determinato dalla stechiometria totale.

Solo per reazioni elementari la stechiometria determina la **legge cinetica**.

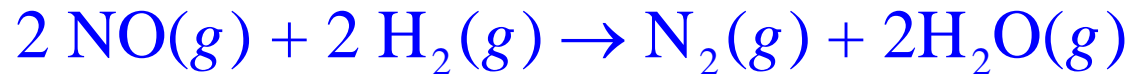
Le reazioni avvengono attraverso una serie di atti elementari; sono cioè il risultato di numerose reazioni intermedie, che portano alla formazione di composti **intermedi** attraverso una serie di stadi attivati (**complessi attivati**) che non si accumulano. Il percorso è indicato come **cammino di reazione**.



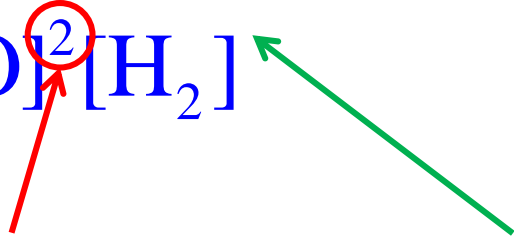


Esempio di Reazione Complessa

- Si consideri la reazione del monossido di azoto con l'idrogeno secondo la seguente equazione:



La legge cinetica determinata sperimentalmente ha la forma:

$$\text{Velocità} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$


Perciò, la reazione è del **secondo ordine** in NO, **primo ordine** in H₂, e terzo ordine complessivo.

Reazioni di Ordine Zero

Se una reazione è di **ordine zero**, la sua velocità è indipendente dalla concentrazione, cioè resta costante nel tempo :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_0 \quad \boxed{(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) \text{ o } (M\cdot\text{s}^{-1})}$$

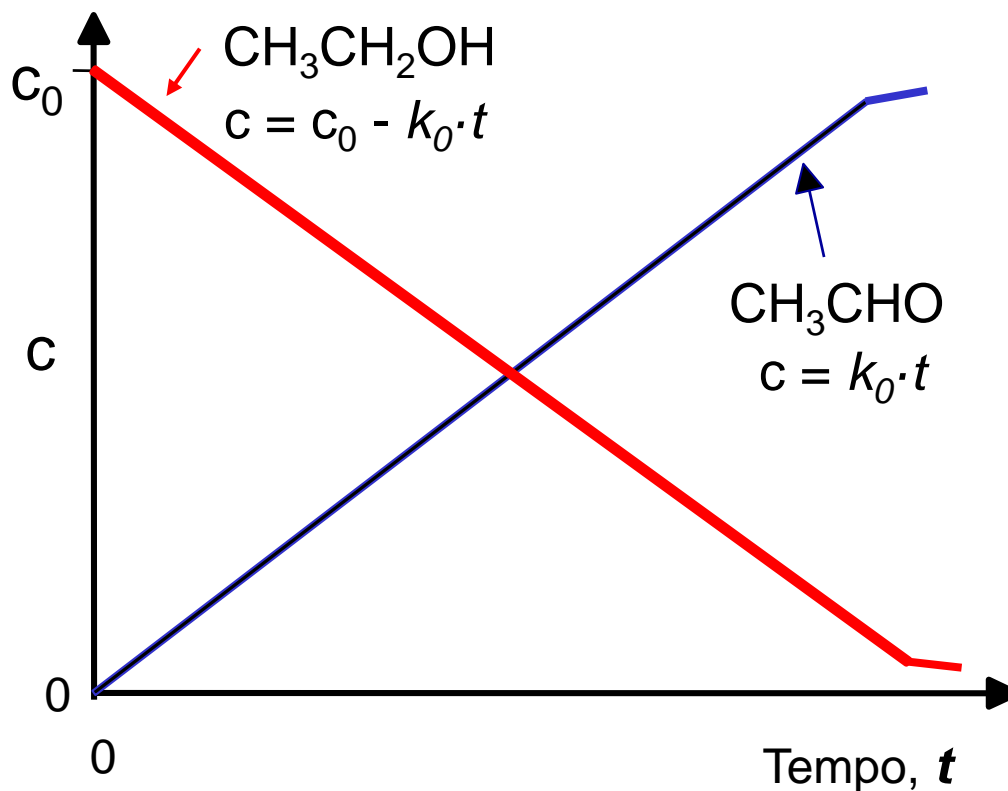
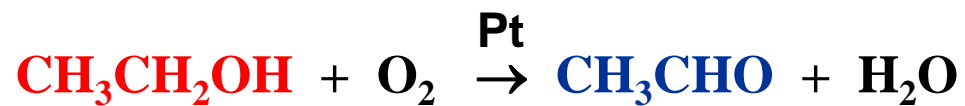
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_0 \longrightarrow d[A] = -k_0 dt \longrightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -\int_{t_0}^{t_t} k_0 dt'$$

$$[A]_t = [A]_0 - k_0 t \quad t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Una reazione non può essere di ordine zero indefinitamente.

Molte reazioni catalizzate da enzimi e molte reazioni eterogenee sembrano di ordine zero quando si opera con un grande eccesso di reagenti.

Esempio: Ossidazione Catalitica dell'Etanolo





Reazioni del Primo Ordine

Per una reazione di primo ordine la velocità dipende solo dalla concentrazione di uno dei reagenti :



$$v = -\frac{d}{dt}[A](t) = k_1 [A](t) \quad k_1, \text{ ha unità } s^{-1}$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_{t_0}^{t_t} k_1 dt \quad \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k_1 (t - t_0)$$

Termine fondamentale: vita media

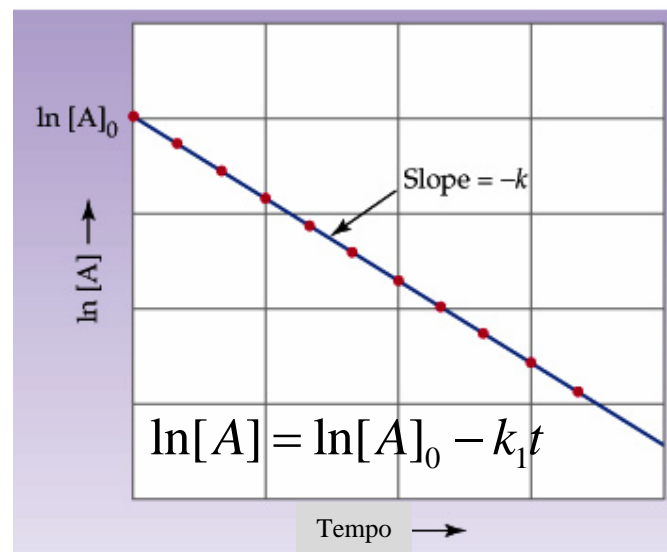
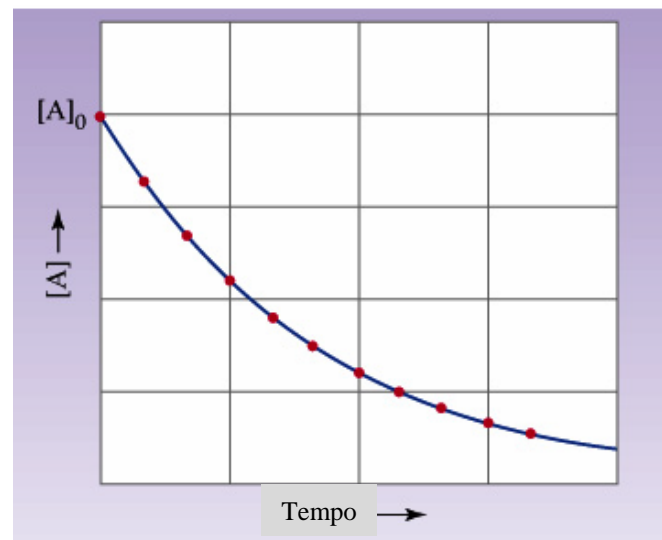
Reazioni del Primo Ordine

Si può sempre postulare $t_0 = 0$:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k_1 (t - t_0) \quad \rightarrow$$

$$\rightarrow \ln[A] = \ln[A]_0 - k_1 t$$

Un grafico di $\ln[A]$ contro (t) permette di determinare k_1 (dalla pendenza della retta interpolante i dati).





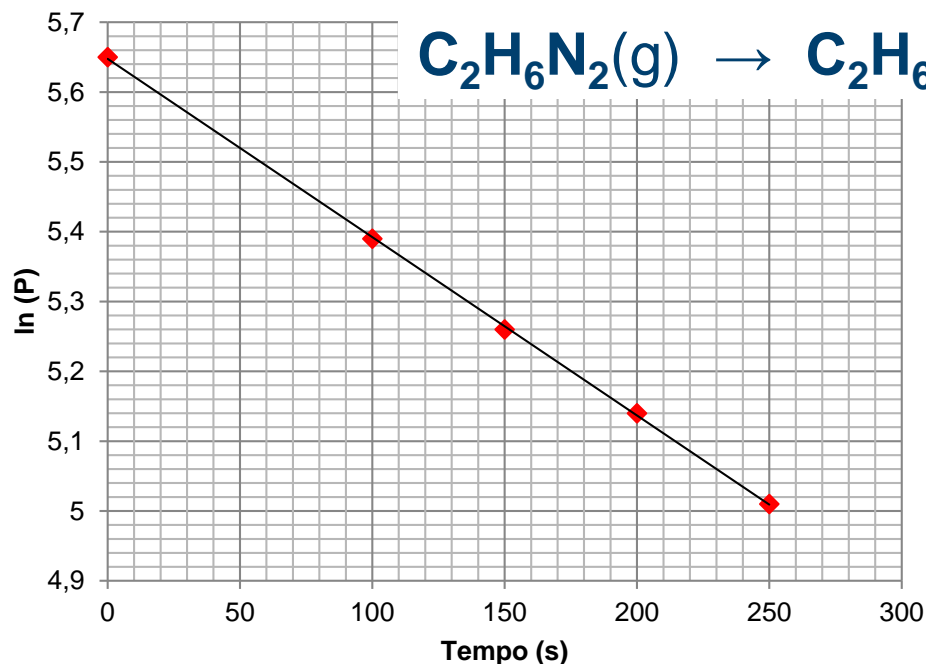
Esempio di Cinetica del Primo Ordine: Decomposizione dell'azometano ($C_2H_6N_2$)

34

Tempo (s)	P (mmHg)	ln (P)
0	284	5.65
100	220	5.39
150	193	5.26
200	170	5.14
250	150	5.01

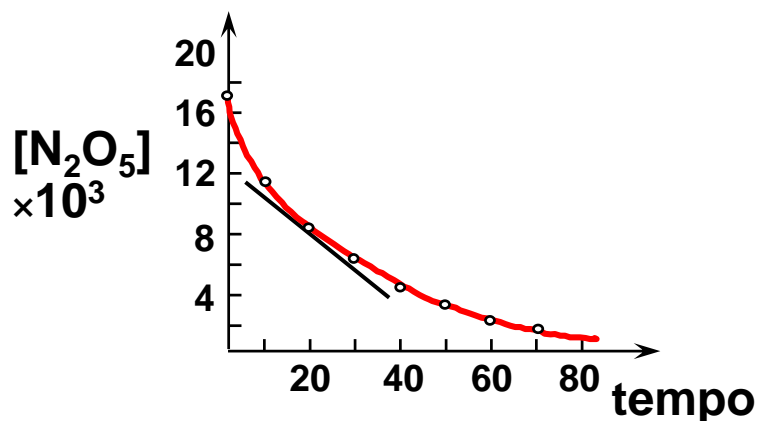
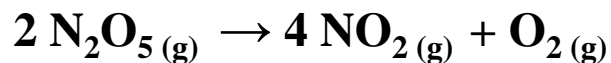
a) Determinare se i dati riportati suffragano una reazione del primo ordine.

b) Calcolare la costante di velocità per la reazione.

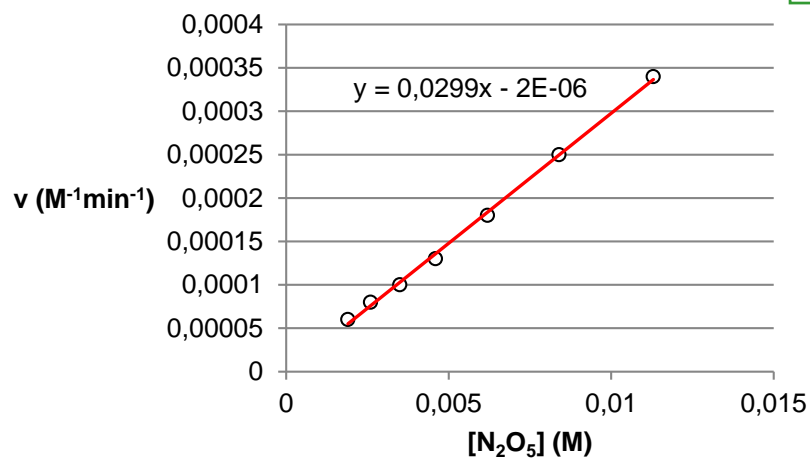


$$k = 2.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Esempio di Cinetica del Primo Ordine



tempo (min)	P_r (mmHg)	$[\text{N}_2\text{O}_5]$ (M)	v ($\text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
0	340.2	0.0172	-
10	224.8	0.0113	3.4×10^{-4}
20	166.7	0.0084	2.5×10^{-4}
30	123.2	0.0062	1.8×10^{-4}
40	92.2	0.0046	1.3×10^{-4}
50	69.1	0.0035	1.0×10^{-4}
60	51.1	0.0026	0.8×10^{-4}
70	37.5	0.0019	0.6×10^{-4}



↑
tangenti alla curva

$$\text{Velocità} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$k = \text{pendenza} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$



Reazioni del Primo Ordine

$$e^{\ln[A]} = e^{(\ln[A]_0 - k_1 t)} = e^{\ln[A]_0} e^{-k_1 t}$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

Per reazioni di **primo ordine** la diminuzione di concentrazione dei reagenti nel tempo è esponenziale.

(La diminuzione per una reazione di ordine zero è invece lineare)

Se k ha le unità di s^{-1} , $(\ln 2)/k$ è la vita media in secondi ($t_{1/2}$). In corrispondenza ad ogni $t_{1/2}$, la $[A]$ si riduce sempre della metà.

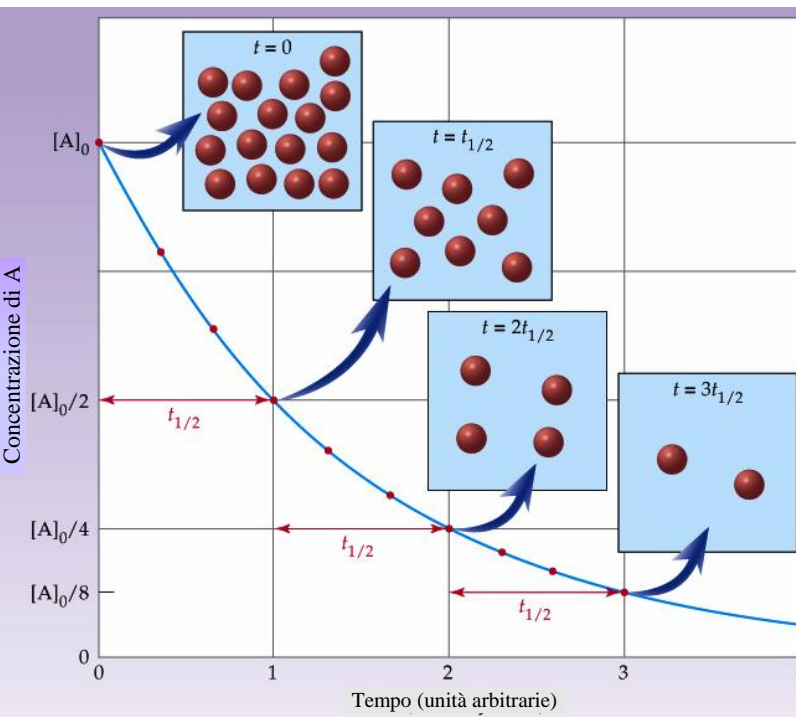


$$t = t_{1/2} \longleftrightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 e^{-k_1 t_{1/2}}$$

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = \ln\left(e^{-k_1 t_{1/2}}\right) \longrightarrow$$

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) \equiv -\ln 2 = -k_1 t_{1/2}$$



$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

$$\ln 2 = 0.6931$$

L'emi-vita per una reazione di primo ordine non dipende dalla $[A]_0$.



Esempi di Reazioni del Primo Ordine

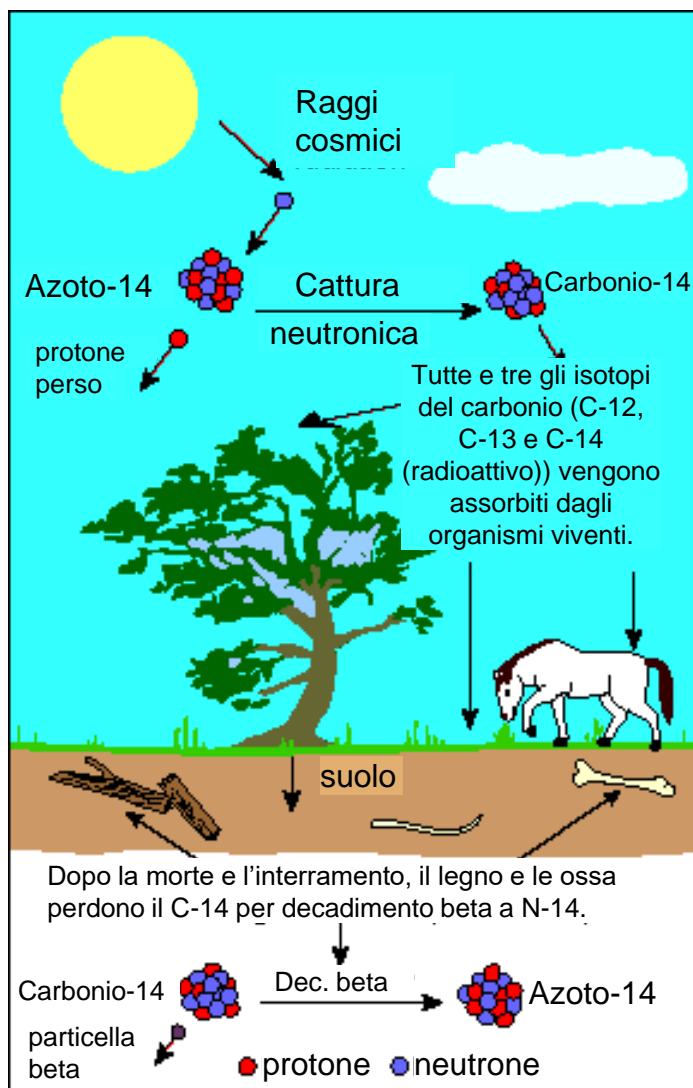
- (i) Dissociazioni unimolecolari;
- (ii) Processi radioattivi
- (iii) Metabolismo di farmaci
- (iv) Degradazione inquinanti.

Esempio: L'isotopo $^{14}_6\text{C}$ nelle piante si accumula nei tessuti. Quando una pianta o l'animale muore il $^{14}_6\text{C}$ comincia a disintegrarsi a seguito della reazione nucleare :





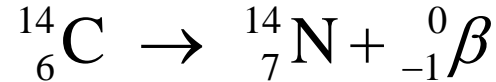
Datazione al Radiocarbonio



Il metodo della datazione al radiocarbonio fu sviluppato nel 1940 da Willard F. Libby e colleghi all'Università di Chicago. Successivamente si sviluppò nel più potente metodo di datazione di manufatti ed eventi geologici del tardo Pleistocene ed Olocene di circa 50,000 anni di età. Il metodo del radiocarbonio si applica in molti e diversi campi scientifici, inclusa l'archeologia, la geologia, l'oceanografia, l'idrologia, la scienza dell'atmosfera, e la paleoclimatologia. Libby ricevette il Premio Nobel in Chimica nel 1960.



Decadimento Radioattivo



Si tratta di una reazione del primo ordine con un tempo di semi-trasformazione di **5770** anni. Se un reperto archeologico contiene solo il 29% del ${}^{14}_6\text{C}$ che conteneva quando era ancora in vita, quanti anni sono passati dalla sua morte?

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5770 \text{ anni}} = 1.201 \times 10^{-4} \text{ anni}^{-1}$$

$$\ln \frac{[{}^{14}_6\text{C}]}{[{}^{14}_6\text{C}]_0} = -k_1 t \rightarrow t = -\frac{\ln \frac{[{}^{14}_6\text{C}]}{[{}^{14}_6\text{C}]_0}}{k_1} = \frac{-\ln 0.29}{1.201 \times 10^{-4} \text{ anni}^{-1}} = 10300 \text{ anni}$$



$2A \rightarrow$ prodotti

Classe I. $v = k_2 [A]^2$

$A + B \rightarrow$ prodotti

Classe II. $v = k_2 [A] [B]$

Unità di k_2 : $M^{-1} \cdot s^{-1}$

1) Classe I. $v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A]^2$

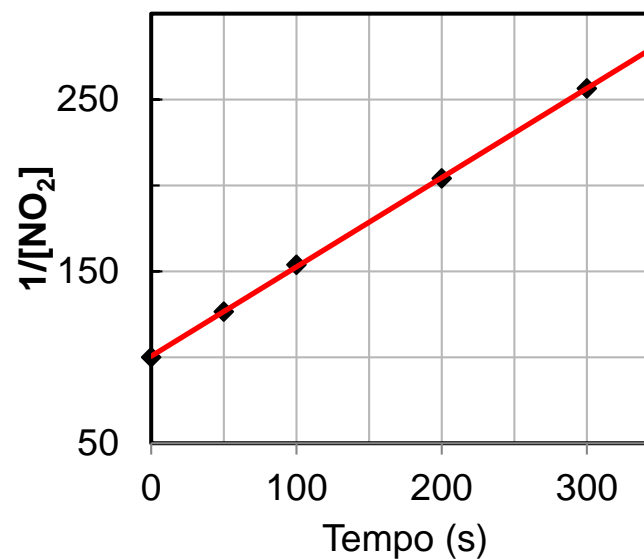
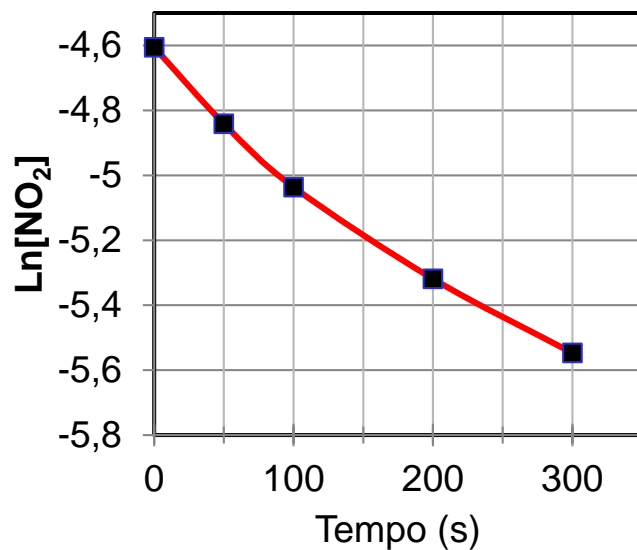
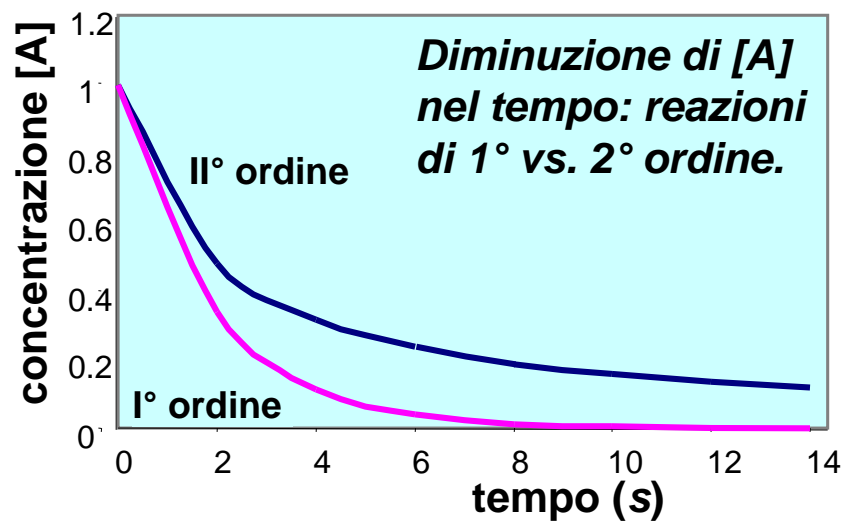
$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = - \int_0^t k_2 dt \rightarrow \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t \rightarrow \frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{([A]_0 k_2 t + 1)}{[A]_0}$$

Reazioni di Secondo Ordine

$$[A] = \frac{[A]_0}{([A]_0 k_2 t + 1)}$$


Un grafico di $1/[A]$ contro t fornisce una retta con pendenza = k_2



Tempo di Semitrasformazione (2° Ordine)

L'emi-vita di A: il tempo $t_{1/2}$ per cui

$$[A] = \frac{[A]_0}{([A]_0 k_2 t + 1)} \longrightarrow \frac{2}{[A]_0} = k_2 t_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$$

$[A] = \frac{[A]_0}{2}$


$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 [A]_0} \quad \text{Per una reazione di secondo ordine}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad \text{Per una reazione di primo ordine}$$

Il tempo di semi-trasformazione di una reazione di secondo ordine dipende dalla concentrazione iniziale dei reagenti.



Reazioni di Secondo Ordine (Classe II)



c_0A , c_0B concentrazioni iniziali

x = (quantità / Volume) di A reagito

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{d[C_B]}{dt} = k C_A C_B \quad \text{o} \quad \frac{dx}{dt} = k (c_0A - x) \cdot (c_0B - x)$$

$$\frac{dx}{(c_0A - x) \cdot (c_0B - x)} = k dt$$

$(c_0A - x)$ =
concentrazione
di A al tempo t



Reazioni di Secondo Ordine (Classe II)

$$\frac{1}{[(c_0A - x) \cdot (c_0B - x)]} = \frac{C}{(c_0A - x)} + \frac{D}{(c_0B - x)}$$

$$1 = D(c_0A - x) + C(c_0B - x)$$

$$1 = Dc_0A + Cc_0B \quad 0 = Dx + Cx$$

Per cui $C = -D$ e $1/(c_0A - c_0B) = D$ (solo se le conc. iniziali sono distinte)

$$\frac{dx}{(c_0A - x)} + \frac{dx}{(c_0B - x)} = (c_0A - c_0B)k dt = k' dt$$

$$d \ln(c_0A - x) - d \ln(c_0B - x) = k' dt$$

$$\frac{(c_0A - x)}{(c_0B - x)} = e^{k't} \quad \text{per } c_0A \neq c_0B$$

La costante cinetica effettiva dipende dalla concentrazione



I. Metodo grafico :

Ordine di reazione	Grafico tipo retta
0	$[A]$ contro t
1	$\ln[A]$ contro t
2 (classe I)	$1/[A]$ contro t
2 (classe II)	$\ln([A]/[B])$ contro t



Metodi differenziali: Il Metodo delle Velocità Iniziali

47

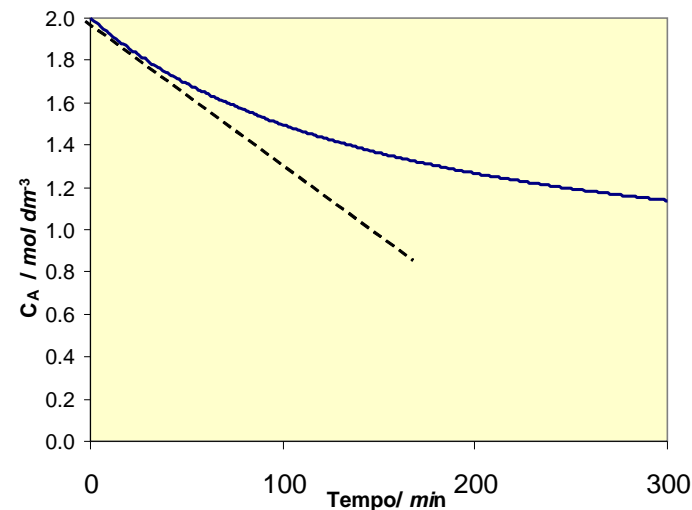
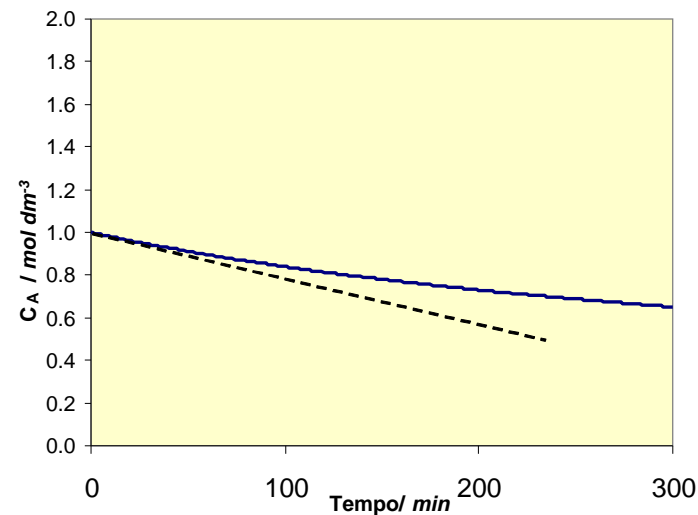
Si consideri una reazione irreversibile
 $A + B \rightarrow C$ la cui legge cinetica sia sconosciuta.

- Composizione iniziale, C_{A0} , C_{B0} , C_{C0}

La legge cinetica generale è del tipo:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = +\frac{dC_C}{dt} = k C_A^x C_B^y C_C^z$$

- Esp. 1. Determinare la **velocità iniziale** dal **gradiente a $t = 0$** alle composizioni iniziali C_{A0} , C_{B0} , C_{C0}
- Esp. 2. Ripetere aumentando la concentrazione iniziale $2C_{A0}$ per A, mantenendo invariati C_{B0} , C_{C0}



Metodo delle Velocità Iniziali

Determinare l'ordine **x** dal rapporto delle velocità iniziali.

$$\frac{\text{velocità iniziale 1}}{\text{velocità iniziale 2}} = \frac{kC_{A0}^x C_{B0}^y C_{C0}^z}{k(2C_{A0})^x C_{B0}^y C_{C0}^z} = \left(\frac{C_{A0}}{2C_{A0}} \right)^x = \left(\frac{1}{2} \right)^x$$

Ripetere per le specie B e C, recuperando gli ordini y e z dal rapporto delle velocità iniziali così ottenute.

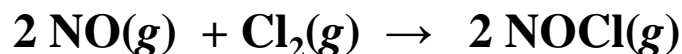
Determinare infine la costante cinetica k da ciascun valore delle velocità iniziali usando le variabili C_{A0} , C_{B0} , C_{C0} , x, y, z.

Siccome la misura potrebbe essere poco accurata, meglio eseguire più esperimenti e portare in grafico il logaritmo (delle velocità iniziali) vs. il logaritmo (della concentrazione).

$$\begin{aligned} \ln v &= \ln k + x \ln C_A + y \ln C_B + z \ln C_C \\ &= +x \ln C_A + \text{costante} \end{aligned}$$

Metodo delle Velocità Iniziali

In generale durante una reazione variano contemporaneamente le concentrazioni di più reagenti. Ciò impone una analisi più complessa della cinetica di reazione. Si semplifica il problema misurando la velocità nei primi attimi del processo, quando sono variate di poco le concentrazioni, e si fa variare la concentrazione di un solo reagente.



Prova	Concentrazioni [NO]	iniziali (M) [Cl ₂]	Velocità iniziali (M ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0.010	0.010	1.2 × 10 ⁻⁴
2	0.010	0.020	2.3 × 10 ⁻⁴
3	0.020	0.020	9.6 × 10 ⁻⁴

$$\text{Velocità} = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2] \left\{ \begin{array}{l} \text{secondo ordine rispetto a NO (prove 3/2)} \\ \text{primo ordine rispetto a Cl}_2 \text{ (prove 2/1)} \end{array} \right.$$

Esempio di Problema Cinetico

- Lo ione ioduro è ossidato in soluzione acida a ione triiodato, I_3^- da parte dell'acqua ossigenata.



Si sono condotti una serie di 4 esperimenti a diverse concentrazioni e si sono determinate le velocità iniziali di formazione di I_3^- .

Dai seguenti dati, stabilire gli ordini di reazione rispetto a H_2O_2 , I^- , e H^+ . Calcolare il valore numerico della costante di velocità.

	Concentrazioni iniziali ($mol \cdot L^{-1}$)			Velocità iniziale [$mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$]
	H_2O_2	I^-	H^+	
Esp. 1	0.010	0.010	0.00050	1.15×10^{-6}
Esp. 2	0.020	0.010	0.00050	2.30×10^{-6}
Esp. 3	0.010	0.020	0.00050	2.31×10^{-6}
Esp. 4	0.010	0.010	0.00100	1.14×10^{-6}



- Se si raddoppia la concentrazione di H_2O_2 (con le altre concentrazioni costanti), le velocità raddoppiano \Rightarrow **dipendenza del primo-ordine rispetto all' H_2O_2**
- Se si raddoppia la concentrazione di I^- (con le altre concentrazioni costanti), le velocità raddoppiano \Rightarrow **dipendenza del primo-ordine rispetto all' I^-**
- Se si raddoppia la concentrazione di H^+ (con le altre concentrazioni costanti), la velocità non varia \Rightarrow **dipendenza di zero-ordine rispetto ad H^+ .**
- Poiché $[\text{H}^+]_0 = 1$, la legge cinetica è: **$velocità = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$**
- Gli ordini di reazione rispetto a H_2O_2 , I^- , e H^+ , sono **1, 1, e 0.**
- Usando l'esperimento 1, si può determinare la costante cinetica:

$$1.15 \times 10^{-6} \frac{\cancel{\text{mol}}}{\cancel{\text{L}} \cdot \text{s}} = k \times 0.010 \frac{\cancel{\text{mol}}}{\cancel{\text{L}}} \times 0.010 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$k = \frac{1.15 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}}{0.010 \times 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Metodo della Legge Integrata

In generale si possono recuperare le velocità per integrazione della legge cinetica. L'approccio, con il metodo dell'isolamento, è dato dall'equazione:

$$\text{velocità} = v = \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

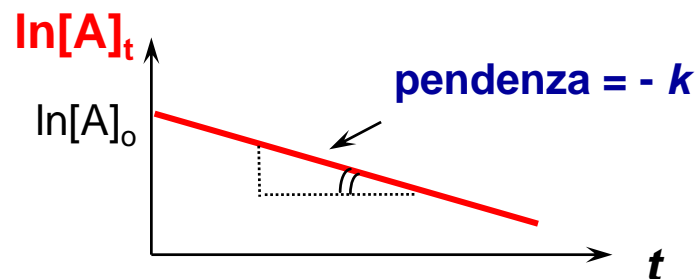
Reazioni del primo ordine (n = 1)

$$v = -d[A]/dt = k[A]$$



$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

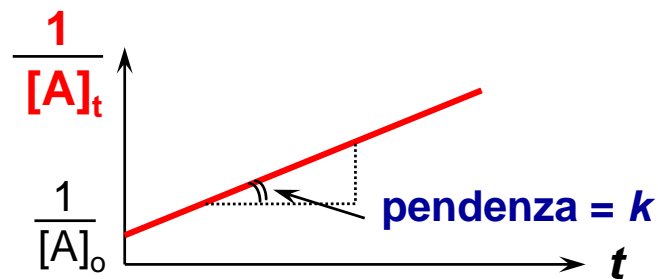
$$\ln \frac{[A]_0}{1/2[A]_0} = k t_{1/2}$$



Reazioni del secondo ordine (n = 2)

$$v = -d[A]/dt = k[A]^2$$

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$





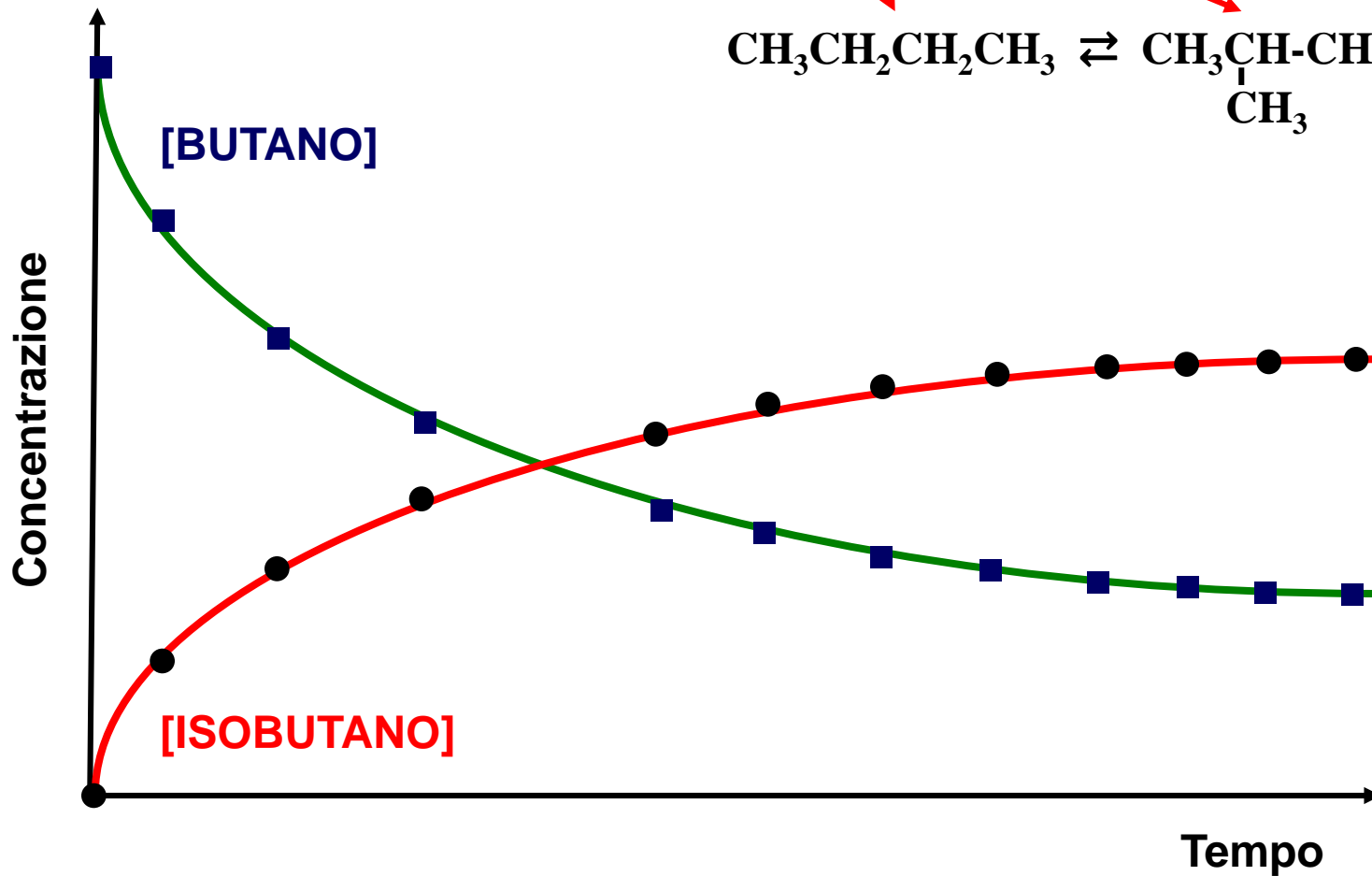
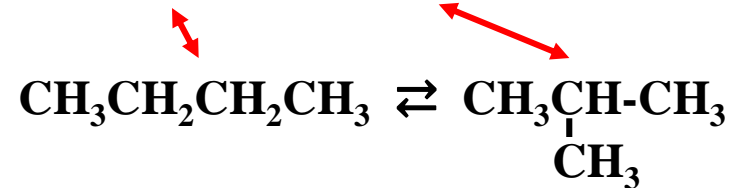
La velocità complessiva di una singola reazione è la velocità diretta

-

ma in processi **reversibili** esiste anche la velocità di reazione inversa

Reazioni Reversibili del Primo Ordine

Isomerizzazione del n-butano a isobutano





Costante di Equilibrio in Reazioni Reversibili

Quando le concentrazioni non variano più, si è all'equilibrio e la costante di equilibrio si calcola dalle costanti di velocità diretta e inversa.

$$velocità_{diretta} = k_d [\text{butano}]$$

$$velocità_{inversa} = k_{-d} [\text{isobutano}]$$

All'equilibrio $velocità_{diretta} = velocità_{inversa}$

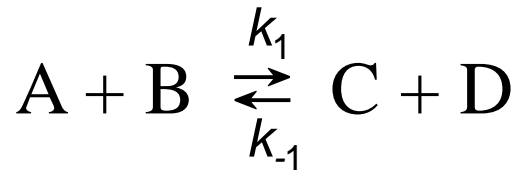
$$k_d [\text{butano}] = k_{-d} [\text{isobutano}]$$

$$K_c = \frac{[\text{isobutano}]}{[\text{butano}]} = \frac{k_d}{k_{-d}}$$



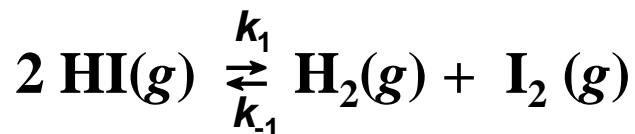
Cinetica ed Equilibrio - Bilancio Dettagliato

All'equilibrio le velocità diretta ed inversa di ogni **reazione elementare** si bilanciano

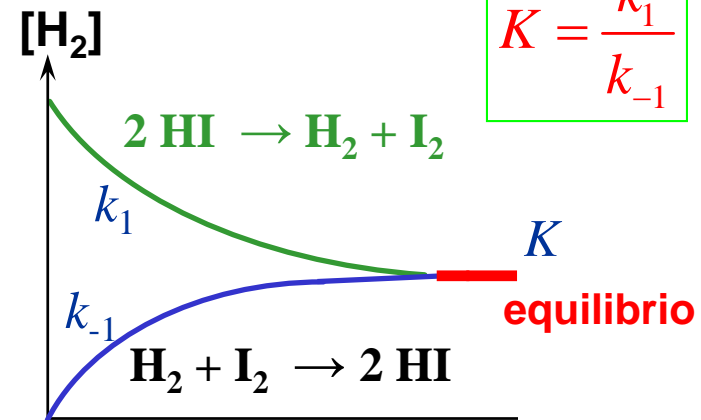


$$k_1 [A][B] = k_{-1} [C][D]$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$



$$\begin{aligned} v &= \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} \\ &= k_1 [\text{HI}]^2 - k_{-1} [\text{H}_2][\text{I}_2] \end{aligned}$$





Riassunto delle Espressione delle Leggi Cinetiche per Reazioni Semplici

Reazione	Ordine	Eq. cinetica	Forma integrata	Unità
$A \rightarrow B$	Zero	$-d[A]/dt = 0$	$[A] = [A]_0 - k \cdot t$	$mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$
$A \rightarrow B$	Primo	$-d[A]/dt = k[A]$	$\ln[A]_t = -k \cdot t + \ln[A]_0$	s^{-1}
$A + A \rightarrow B$	Secondo	$-d[A]/dt = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = k \cdot t + \frac{1}{[A]_0}$	$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$A \rightleftharpoons B$	Primo	$-d[A]/dt = k_1[A] - k_{-1}[B]$		s^{-1}
$A + B \rightarrow P$	Secondo	$-d[A]/dt = k_1[A][B]$		$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

$$\ln \frac{[A]_0}{1/2[A]_0} = k \cdot t_{1/2}$$

$t_{1/2} = \ln(2)/k$ (tempo di dimezzamento)

$$t_{1/2} = 1/k[A]_0$$

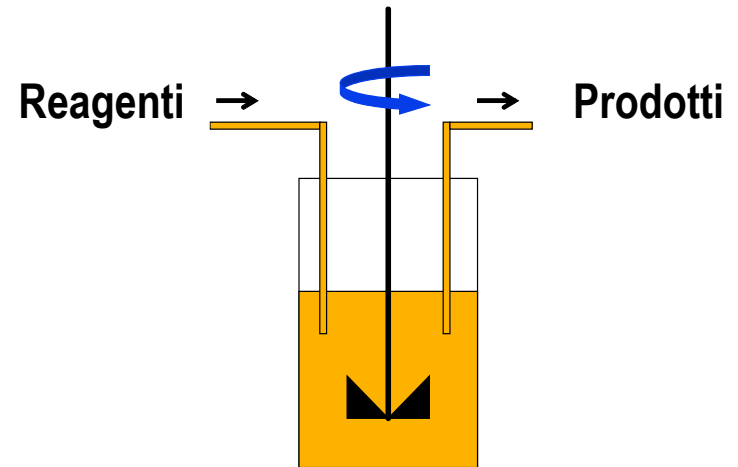
Reazioni in Reattori in Continuo

- Negli esempi fin qui riportati le reazioni erano condotte in un recipiente contenente tutti i reagenti (**reattori batch** – **sistemi chiusi**)
 - Nessun materiale entra o esce dal sistema
 - La reazione parte alla composizione iniziale e continua fino alla composizione finale.
- I reattori industriali sono spesso **in continuo**
 - Della miscela di reazione è continuamente rimossa e nuovi reagenti sono in continuo alimentati
- I reattori sono di due tipi principali: **reattori tubulari** e **reattori agitati**
- Per i reattori tubulari con portata $F \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ e volume $V \text{ dm}^3$ la **produttività** è $= V/F \text{ h}$ (tempo richiesto per processare 1 V di reattore)
 - La cinetica è la stessa dei reattori batch operanti con processi a $t = V/F$
 - Il reattore tubolare (plug flow) è un **reattore integrale**.



Reattori in Continuo Agitati

- Nel reattore in continuo agitato (**CSTR** *continuous stirred tank reactor*) la miscela di reazione è agitata molto bene per raggiungere un **rapido e completo mescolamento** dei reagenti.
- La composizione della reazione raggiunge uno **stato stazionario** con composizione in uscita fissa C_A^{ss} , C_B^{ss} , C_C^{ss}
- Allo stato stazionario, la velocità di reazione uguaglia la velocità di alimentazione di A meno la velocità di sottrazione nella corrente in uscita.
- Così portata in ingresso e in uscita sono uguali a $F \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
- Le concentrazioni in ingresso sono C_A^{in} , C_B^{in} , C_C^{in}
- E' un "**reattore differenziale**". Si può determinare la velocità di reazione da F e dalle analisi in ingresso e uscita



$$\begin{aligned}
 \text{Alimentazione di A} &= F \left(C_A^{in} - C_A^{ss} \right) \\
 &= \text{velocità di reazione} = - \frac{dC_A^0}{dt} \\
 &= k \left(C_A^{ss} \right)^x \left(C_B^{ss} \right)^y \left(C_C^{ss} \right)^z
 \end{aligned}$$