

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

 POLITECNICO DI MILANO



# Cinetica Chimica – Meccanismi di Reazione (cap. 14)

Prof. Attilio Citterio

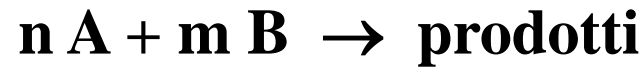
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”

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



Come detto per le **Reazioni Elementari** (e solo per queste!)

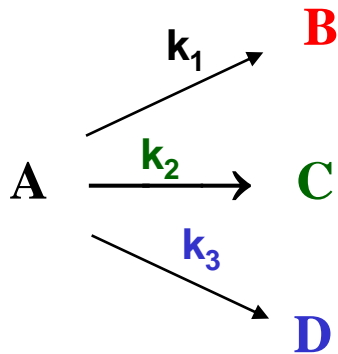
la stechiometria fornisce la legge cinetica



$$\text{velocità} = k [\text{A}]^n [\text{B}]^m$$

Ma la **maggior parte delle reazioni** hanno cinetiche complesse perché si svolgono attraverso numerose strade parallele o consecutive costituite da tante reazioni elementari.

# Reazioni Parallele



processi monomolecolari

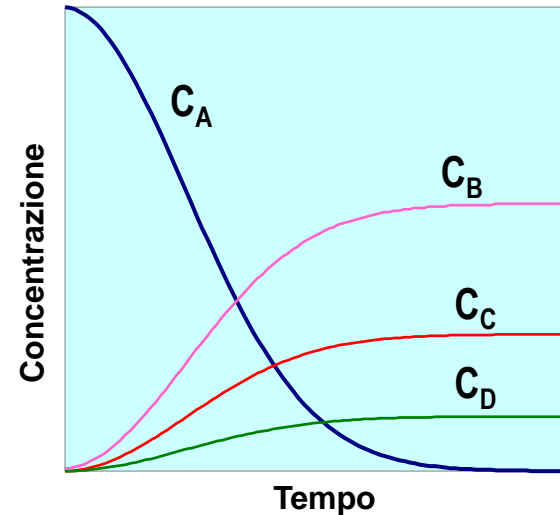
**Espressioni delle velocità**

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)[A]$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]$$

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_3[A]$$



**Resa**: Frazione in moli di un reagente convertito in un prodotto

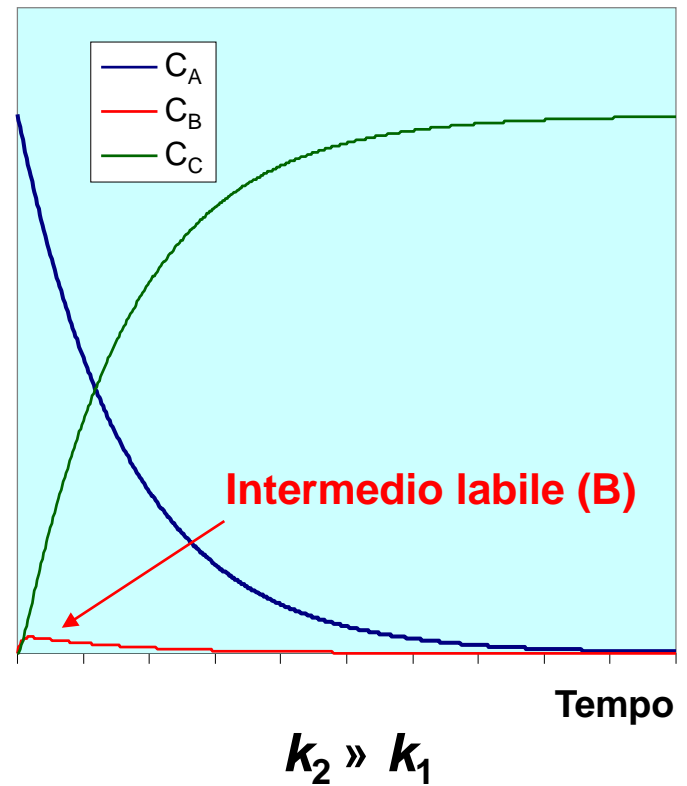
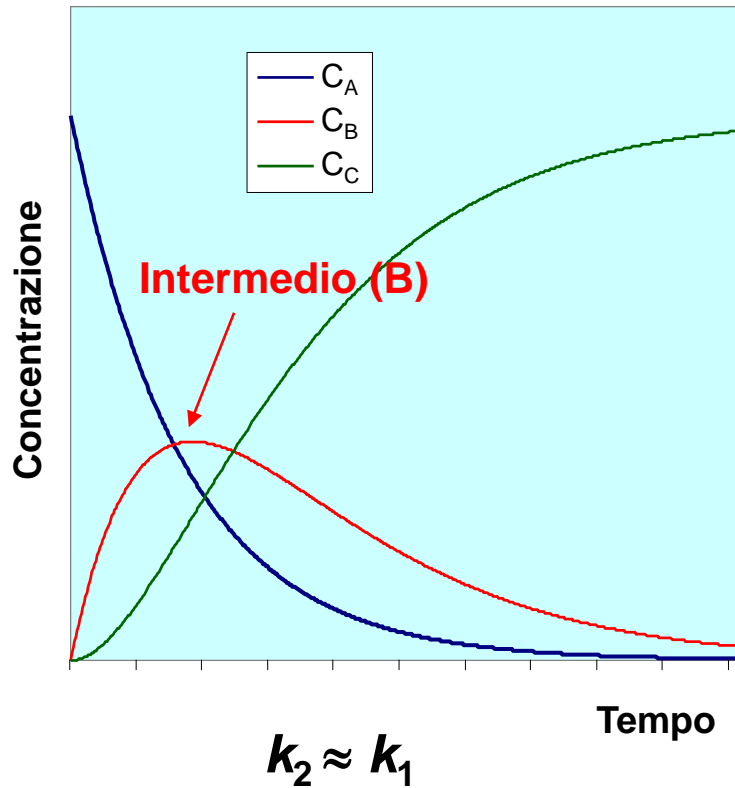
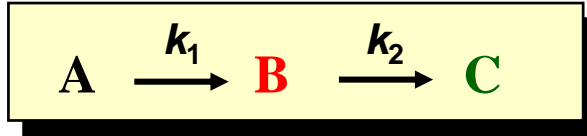
**Selettività**: Proporzione di un reagente che è convertita in quel prodotto (di norma in %)

$$\text{Selettività: } S_B = \frac{C_B}{(C_{A0} - C_A)} = \frac{100k_1}{(k_1 + k_2 + k_3)}\%$$

La selettività è costante a qualunque conversione del reagente.



# Reazioni Consecutive





## Reazioni Consecutive

Il caso più semplice di reazioni consecutive del 1° ordine si può risolvere analiticamente.



Velocità di reazione complessive:

$$(1) \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (2) \frac{dC_B}{dt} = +k_1 C_A - k_2 C_B \quad (3) \frac{dC_C}{dt} = +k_2 C_B$$

- Integrazione dell'Eq. 1:  $(4) C_A = C_{A0} \exp(-k_1 t)$
- Sostituzione nell'Eq. 2:  $(5) \frac{dC_B}{dt} = +k_1 C_{A0} \exp(-k_1 t) - k_2 C_B$
- Soluzione nell'Eq. 5:  $(6) C_B = \frac{C_{A0} k_1}{(k_2 - k_1)} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t))$
- Determinare  $C_C$  per diff.:  $(7) C_C = C_{A0} - C_A - C_B$



## Assunti Semplificanti

- **Fase determinante la velocità** (pre-equilibrio)
- Approssimazione dello **Stato Stazionario**

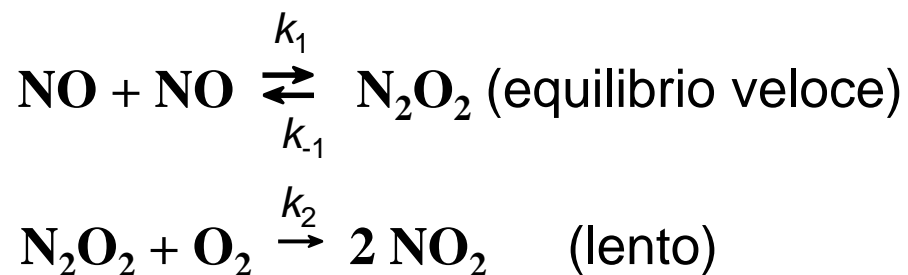
### Fasi Determinati la Velocità

- Fasi lente in un meccanismo di reazione
  - Le fasi antecedenti raggiungono l'equilibrio
  - La(e) fase(i) successive sono veloce(i)/irrilevante(i)?

**CONCETTO CHIAVE: intermedi reattivi**

## Esempio ( $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ ) (O.R. = ?)

Le collisioni a tre corpi sono rare!



**L'ordine di reazione sperimentale è: 1° in  $\text{O}_2$  e 2° in  $\text{NO}$  ! Ma .....**

Poiché la fase lenta determina la velocità complessiva, si può scrivere:

$$\text{velocità} = k_2[\text{N}_2\text{O}_2] \cdot [\text{O}_2]$$

La concentrazione di un intermedio reattivo come  $\text{N}_2\text{O}_2$  non può però essere variata a piacere. Siccome  $\text{N}_2\text{O}_2$  reagisce solo lentamente con  $\text{O}_2$ , la reazione inversa (a 2  $\text{NO}$ ) è possibile e si deve prendere in considerazione.



## Esempio (2)

In effetti, è ragionevole assumere che tutte le reazioni elementari che avvengono prima della fase determinante la velocità siano in equilibrio con le reazioni diretta e inversa che avvengono alla stessa velocità. In questo caso, si ha:

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_1$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = K_1 [\text{NO}]^2$$

$$\text{velocità} = k_2 K_1 [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

Questo risultato è consistente con l'ordine di reazione osservato (3), con

$$k_2 K_1 = k_{obs}$$

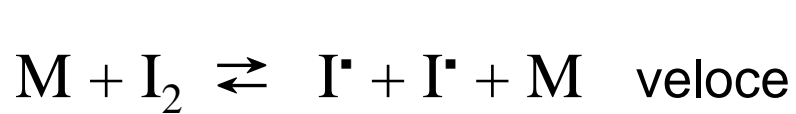




## Esempio Classico - Sintesi HI



Ma



$$K_1 = \frac{[\text{I}^\bullet]^2}{[\text{I}_2]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{I}^\bullet]}{([\text{H}_2] \cdot [\text{I}^\bullet])}$$



$$v = k [\text{H}_2\text{I}^\bullet] \cdot [\text{I}^\bullet]$$



$$\text{velocità} = k[\text{H}_2\text{I}] \cdot [\text{I}]$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{I}]}{([\text{H}_2] \cdot [\text{I}])}$$

$$K_2 [\text{H}_2][\text{I}] = [\text{H}_2\text{I}]$$

$$\text{velocità} = kK_2 [\text{H}_2] \cdot [\text{I}][\text{I}]$$

$$= kK_2 [\text{H}_2][\text{I}]^2 \quad K_1 = \frac{[\text{I}]^2}{[\text{I}_2]}$$

$$= kK_2 K_1 [\text{I}_2][\text{H}_2]$$

Da cui si deduce che:  $k_{obs} = kK_1K_2$

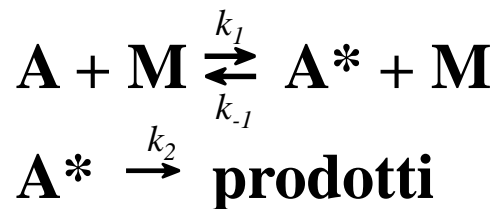


Nessuna fase è determinante la velocità

Si applica a (un) **intermedio I**

$$\frac{d[I](t)}{dt} = v_{\text{formazione}} - v_{\text{distruzione}} = 0$$

L'approssimazione dello stato stazionario è l'approccio più generale che si può usare quando non vi sia alcuna fase determinante la velocità.



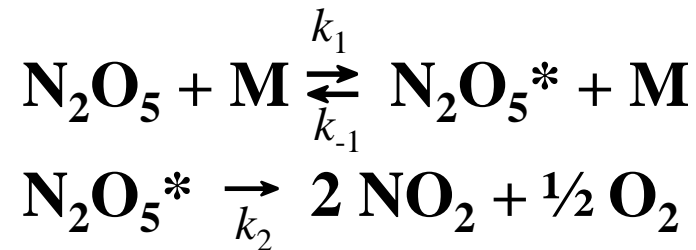
$$\frac{d[\mathbf{A}^*](t)}{dt} = 0$$

$$k_1 [\mathbf{A}][\mathbf{M}] - k_{-1} [\mathbf{A}^*][\mathbf{M}] - k_2 [\mathbf{A}^*] = 0$$

$$[\mathbf{A}^*] = \frac{k_1 [\mathbf{A}][\mathbf{M}]}{\{k_{-1} [\mathbf{M}] + k_2\}}$$

$$\text{velocità} = k_2 [\mathbf{A}^*] = k_2 \frac{k_1 [\mathbf{A}][\mathbf{M}]}{\{k_{-1} [\mathbf{M}] + k_2\}}$$

## Esempio $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$



$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5^*]}{dt} = k_1 [\text{N}_2\text{O}_5][\text{M}] - k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_5^*][\text{M}] - k_2 [\text{N}_2\text{O}_5^*]$$

All'inizio della reazione,  $[\text{N}_2\text{O}_5^*]$  è 0, ma la sua concentrazione cresce dopo breve tempo ad un basso valore. L'approssimazione dello stato-stazionario consiste nell'assunto che dopo poco tempo le velocità di produzione e scomparsa di  $\text{N}_2\text{O}_5^*$  diventano uguali e

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5^*]}{dt} = 0$$



$$[\text{N}_2\text{O}_2^*] \{k_2 + k_{-1} [\text{M}]\} = k_1 [\text{N}_2\text{O}_5] [\text{M}] \quad [\text{N}_2\text{O}_2^*] = \frac{k_1 [\text{N}_2\text{O}_5] [\text{M}]}{k_2 + k_{-1} [\text{M}]}$$

La velocità della reazione complessiva  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$  è:

$$\text{velocità} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2^*] = \frac{k_1 k_2 [\text{N}_2\text{O}_5] [\text{M}]}{k_2 + k_{-1} [\text{M}]}$$

L'espressione presenta due casi limite :

- 1) **Bassa pressione** quando  $[\text{M}]$  è abbastanza piccolo,  $k_2 \gg k_{-1}[\text{M}]$  e si può usare l'approssimazione (cioè è la prima fase che determina la velocità)

$$\text{velocità} = k_1 k_2 [\text{N}_2\text{O}_5] [\text{M}] \quad (\text{secondo ordine})$$

- 1) **Alta pressione** Quando  $[\text{M}]$  è abbastanza alta,  $k_{-1}[\text{M}] \gg k_2$  e si può usare l'approssimazione (cioè è la seconda fase che determina la velocità)

$$\text{velocità} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (\text{primo ordine})$$

## Dipendenza della Costante di Velocità $k$ da $T$

L'esperienza ci dice: c'è una relazione logaritmica tra la costante di velocità di una reazione e  $T^{-1}$ :

**Arrhenius-1889**

$$\ln k = \text{pendenza} \times \left( \frac{1}{T} \right) + \ln A \quad \text{Pendenza} = ?$$

Ma si trova che la reazione:



Perché  $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \rightarrow$  è differente?



# Legge di Arrhenius

Legata al concetto di barriera (energia) di attivazione:

$$\ln k = \text{pendenza} \times \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \longrightarrow \vec{k} = A \exp\left(-\frac{\vec{E}_a}{RT}\right)$$

pendenza =  $-E_a/R$

- $A$  = **fattore preesponenziale**
- $E_a$  = **energia di attivazione**
- $T$  = **temperatura assoluta /K**

Un grafico di  $\ln k$  contro  $1/T$  fornisce una retta con pendenza:  $-E_a/R$

(a) Analogie con l'espressione microscopica di Boltzmann per  $W$  di un gas perfetto termostato.

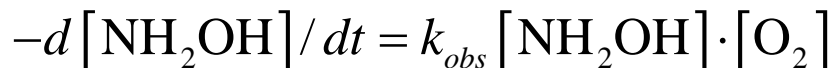
(b) Analogie con  $K_{\text{eq}}$ :  $K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$





# Esempio di Elaborazione di Dati Sperimentali Secondo la Legge di Arrhenius

Per l'autossidazione di  $\text{NH}_2\text{OH}$  la costante  $k_{obs}$  nella equazione cinetica\*

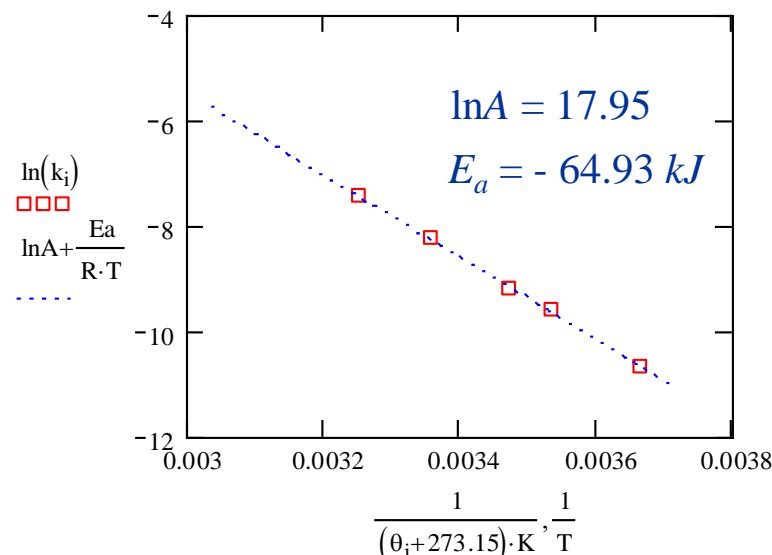
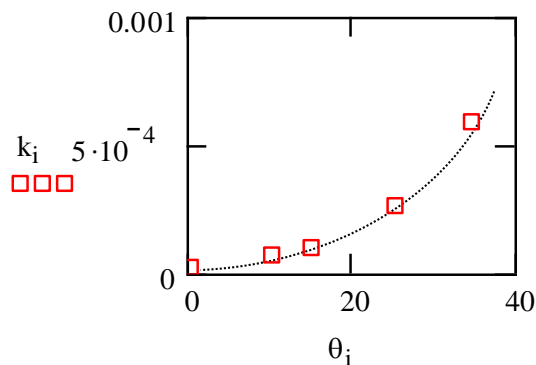


ha la seguente dipendenza dalla temperatura:  $\rightarrow$

$$\theta := \begin{pmatrix} 0 \\ 10 \\ 15 \\ 25 \\ 34.5 \end{pmatrix} \text{ } ^\circ\text{C} \quad k := \begin{pmatrix} 0.237 \cdot 10^{-4} \\ 0.680 \cdot 10^{-4} \\ 1.02 \cdot 10^{-4} \\ 2.64 \cdot 10^{-4} \\ 5.90 \cdot 10^{-4} \end{pmatrix} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

I dati sembrano allinearsi in una linea retta secondo la teoria di Arrhenius. Perciò seguono la retta di forma:

$$\ln k = \frac{E_a}{R} \times \left( \frac{1}{T} \right) + \ln A$$



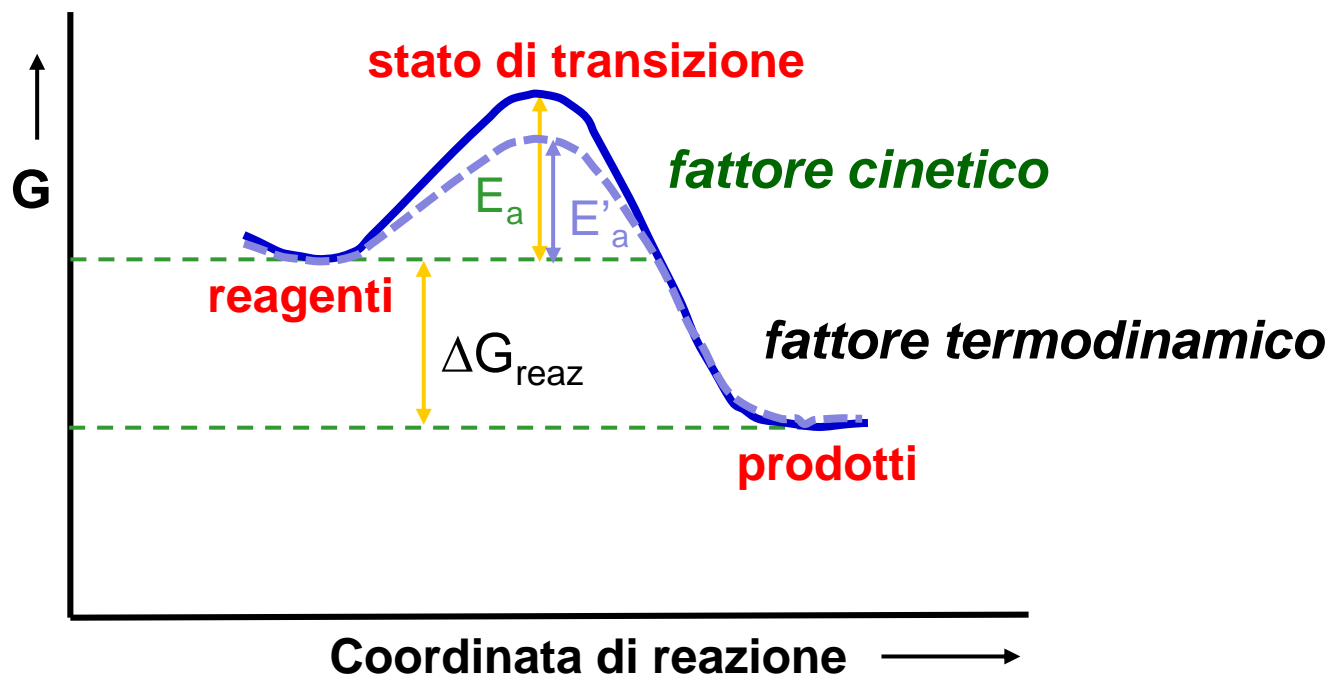
\*M. N. Hughes, H. G. Nicklin, and K. Shrimanker, J. Chem. Soc. A 3845 (1971)

## Parametri di Arrhenius in Alcune Reazioni

<b>Reazioni di 1° ordine</b>	<b><math>A / s^{-1}</math></b>	<b><math>E / kJ \cdot mol^{-1}</math></b>
$2 N_2O_5(g) \rightarrow 4 NO_2(g) + O_2(g)$	$4.94 \times 10^{13}$	103
ciclopropano(g) $\rightarrow$ propene(g)	$1.58 \times 10^{15}$	272
ciclobutano(g) $\rightarrow$ 2 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	$3.98 \times 10^{13}$	261
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g) $\rightarrow$ 2 CH <sub>3</sub> •(g)	$2.51 \times 10^7$	384
<b>Reazioni di 2° ordine (fase gas)</b>	<b><math>A / L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}</math></b>	<b><math>E / kJ \cdot mol^{-1}</math></b>
$2CH_3\cdot(g) \rightarrow C_2H_6(g)$	$2 \times 10^{10}$	~0
$NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow NOCl(g) + Cl(g)$	$4.0 \times 10^9$	85
$O(g) + N_2(g) \rightarrow NO(g) + N(g)$	$1 \times 10^{11}$	315
<b>Reazioni di 2° ordine (soluzione)</b>	<b><math>A / L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}</math></b>	<b><math>E / kJ \cdot mol^{-1}</math></b>
$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$ (acqua)	$1.5 \times 10^{10}$	38
$C_2H_5ONa + CH_3I \rightarrow C_2H_5OCH_3 + NaI$	$2.42 \times 10^{11}$	81.6
$(CH_3)_3CCl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3OH + HCl$	$7.1 \times 10^{16}$	100



# Energia di Attivazione



In presenza di un **catalizzatore** la barriera diminuisce e la **velocità aumenta** (fattore cinetico).

## Effetto di T sulla Velocità di Reazione

In base alla legge di Arrhenius è facile valutare la velocità di una reazione a due diverse temperature  $k_2$  a  $T_2$  e  $k_1$  a  $T_1$ :

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} \right) + \ln A$$

-

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} \right) + \ln A$$

---


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

Analogie con  $K_{\text{eq}}$ : 
$$\ln \left( \frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta \bar{H}^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



**Problema:** Dati i seguenti valori della costante cinetica di una reazione a due diverse temperature

T (°C)	k (min <sup>-1</sup> )
61.0	0.71×10 <sup>-5</sup>
71.2	2.77×10 <sup>-5</sup>

calcolare  $E_a$ ,  $A$ , e  $k$  a 80°C.

---

**Soluzione:** calcolo dell'energia di attivazione:

$$E_a = \frac{-R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = 128\,000 \text{ J (per mole di reazione)}$$

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



Calcolo del fattore pre-esponenziale:

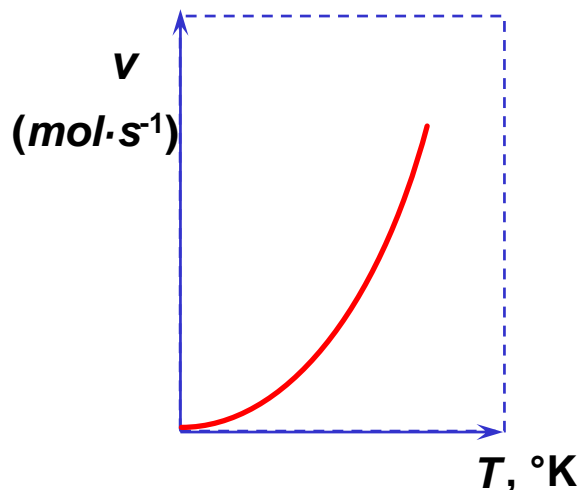
$$A = \frac{k_1}{\exp(-E_a / RT_1)} = \frac{k_2}{\exp(-E_a / RT_2)} = 7.26 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$$

a  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  :

Calcolo della costante di velocità:

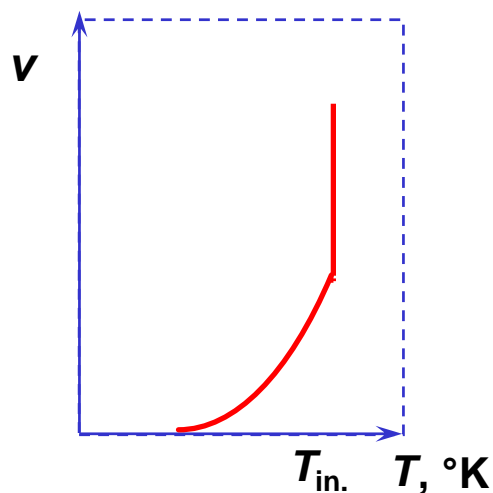
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{R(353 \text{ K})}\right) = (7.26 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}) \exp\left(\frac{-128000 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} (353.15 \text{ K})}\right)$$
$$= 8.49 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1} \quad \text{a } 353 \text{ K}$$

# Dipendenza della Velocità dalla Temperatura



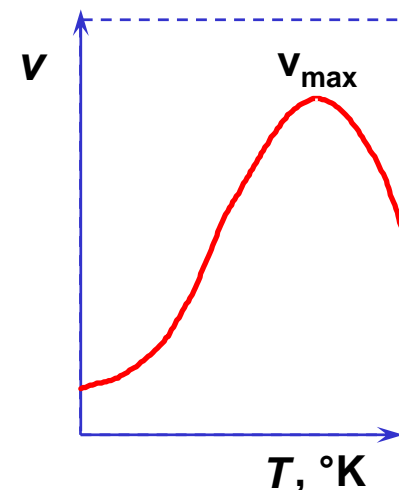
**Cinetica di reazione tipica (legge Arrhenius)**

La velocità aumenta di un fattore 2-3 ogni aumento di  $10^\circ\text{C}$  della temperatura.



**Cinetica di reazione esplosiva**  
( $T_{\text{in.}}$  = temp. innesco)

La velocità aumenta normalmente fino a  $T_{\text{in}}$ , dopo di che si innalza bruscamente.



**Cinetica di reazione enzimatica (catalitica)**

La velocità aumenta fino a raggiungere un valore massimo, quindi cala.

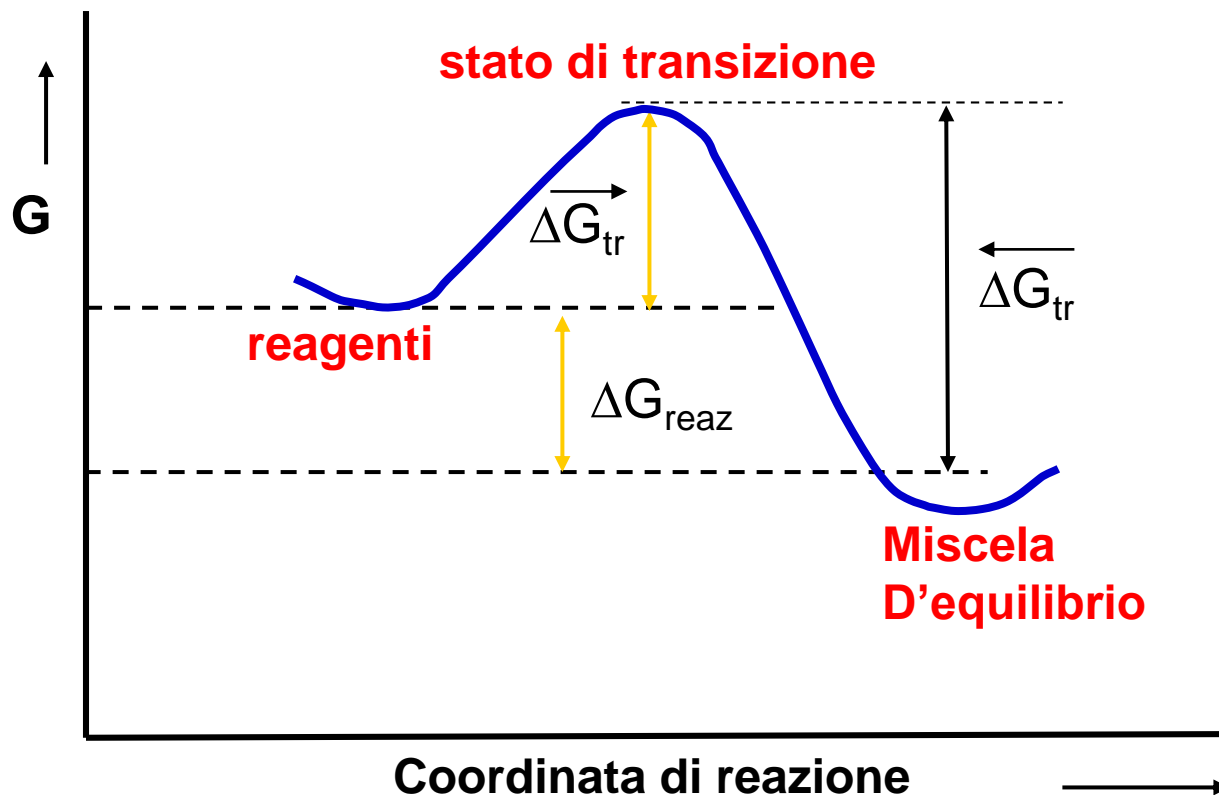


## Teoria dello Stato di Transizione

Analogie con  $K_{\text{eq}}$ :  $K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$

- Stato di transizione: una struttura intermedia tra i reagenti e i prodotti (al culmine del grafico energetico)
- La **molecolarità** di una reazione è il numero di molecole che sono coinvolte nello stato di transizione (*non coincide con l'ordine di reazione*).
- La **frequenza di vibrazione** che corrisponde al massimo energetico è negativa → una struttura instabile!!!



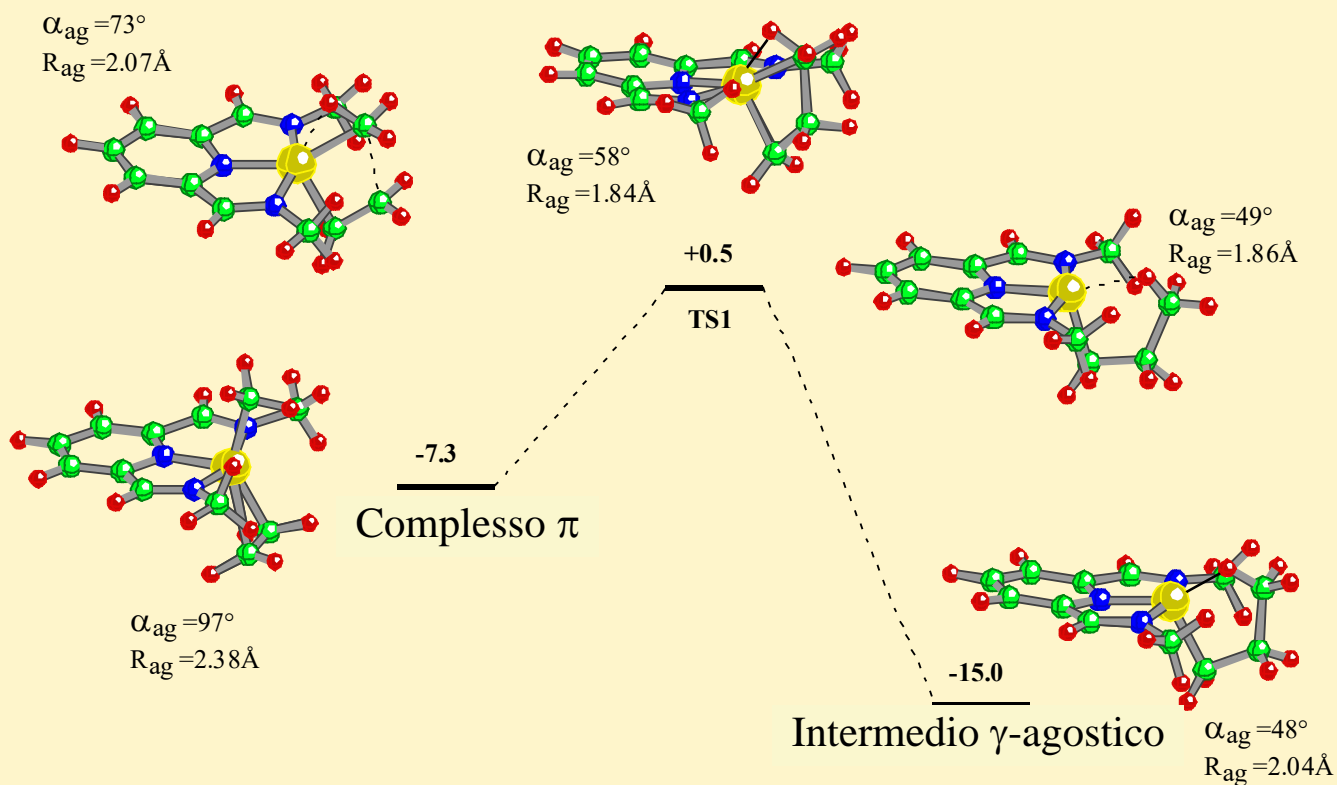


Si noti che la reazione inversa ha anch'essa un'energia di attivazione, in questo caso superiore a quella della reazione diretta.



# Calcoli Teorici sui Cammini di Reazione

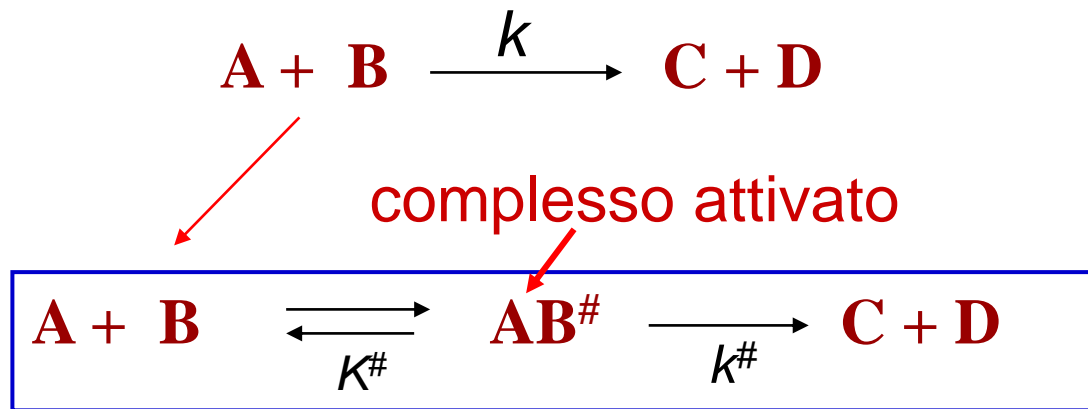
## Cammino di reazione per l'inserimento dell'etilene sul DIP-Fe-CH<sub>3</sub><sup>+</sup> (calcoli DFT/BLAP3)





## Teoria dello Stato di Transizione

Nella (TET) si ipotizza che la struttura del transiente sia in equilibrio chimico con i reagenti.



$$K^\# = \frac{[AB^\#]}{[A][B]} \rightarrow [AB^\#] = K^\# [A][B]$$

(Per  $v$  attorno alla velocità iniziale  $v_0$ )



## Teoria dello Stato di Transizione

Dissociazione unimolecolare dello stato di transizione: una reazione di primo ordine con un  $k^\ddagger$  che si suppone lo stesso per tutte le reazioni.



$$v^\ddagger = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k^\ddagger [AB^\ddagger] = k^\ddagger K^\ddagger [A][B]$$

$$k^\ddagger = \frac{k_B T}{h}$$

$h$  = costante di Plank  
 $k_B$  = costante di Boltzman

La velocità di reazione:

$$v = k[A][B] = \frac{d[C]}{dt} = k^\ddagger K^\ddagger [A][B] \quad \rightarrow \quad k = k^\ddagger K^\ddagger$$



## Teoria dello Stato di Transizione

$K^\ddagger$  può esprimersi mediante la relazione termodinamica:

$$K^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}^\ddagger}{RT}\right) \quad \Delta\bar{G}^\ddagger = \Delta\bar{H}^\ddagger - T\Delta\bar{S}^\ddagger$$

$$k = k^\ddagger K^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$



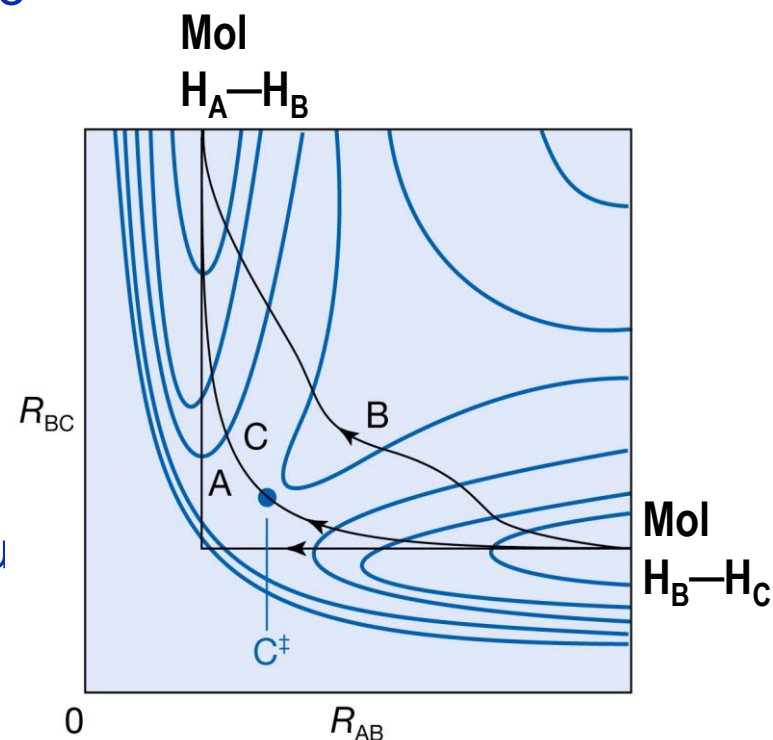
**Questo rappresenta il principale risultato della teoria dello stato di transizione.**

## Superfici di Energia Potenziale\*

- Reazione di scambio di atomi d'idrogeno



- Gli atomi sono costretti a stare su una linea retta (collineari)  $H_A \cdots H_B \cdots H_C$
- La via C sale lungo la valle e supera il dosso (sella o valico) tra 2 regioni (montagne) di energia superiore e scende lungo l'altra valle.
- Le vie A e B seguono cammini molto più difficili attraverso regioni di energia più alta
- Si può così determinare quali stati energetici (traslazionali e vibrazionali) portano al più rapido cammino di reazione



\*Grafico 3-D dell'energia di tutti le possibili disposizioni degli atomi 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.

## Confronto tra TET e Arrhenius

Confronto con la formula di Arrhenius per la stessa reazione



TET

$$k = k^\# K^\# = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\#}{RT}\right)$$

Arrhenius

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\Delta H^\# \approx E_a \quad ; \quad A \approx \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{R}\right)$$

## Significato del Fattore A

La teoria dello stato di transizione fornisce una interpretazione del fattore pre-esponenziale  $A$  nella formule di Arrhenius:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

TET: 
$$k = k^\# K^\# = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\#}{RT}\right)$$

Quando  $A < \frac{k_B T}{h} \rightarrow \Delta S^\# < 0 \rightarrow$  lo stato di transizione è più ordinato dei reagenti (una reazione bi-molecolare in fase gas).

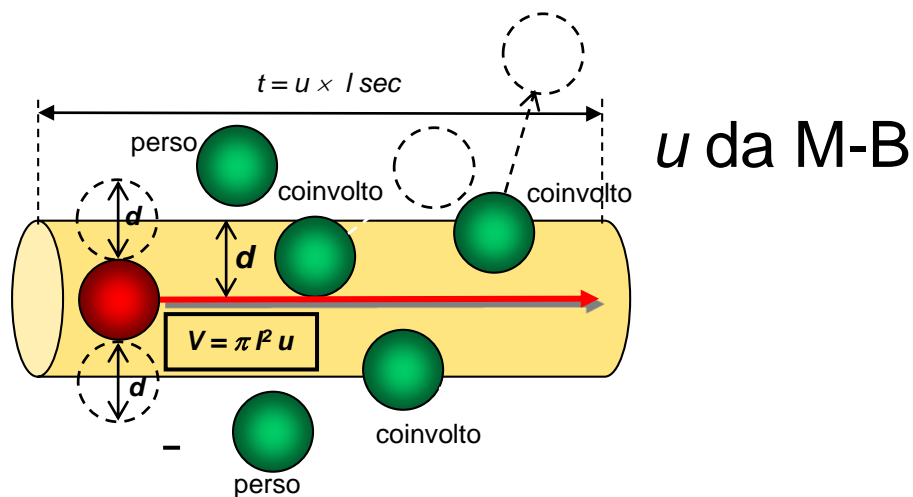




# Teoria delle Collisioni

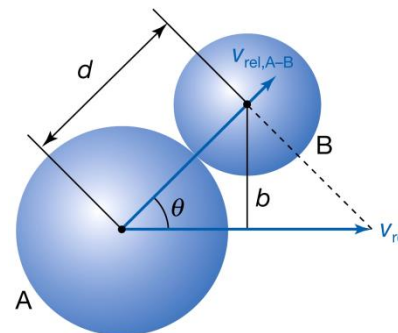
## Descrizione microscopica di: $A + A \rightarrow \text{prodotti}$

Area  $\times$  velocità = volume/tempo



Una molecola in media (in rosso) spazza un cilindro di volume  $\pi d^2$  in un secondo. Colliderà con qualsiasi molecola il cui centro sta all'interno del cilindro. Da ciò, si può calcolare la velocità delle sue collisioni con le altre molecole

$V \times \text{densità} (\sim \text{uguale}) = N^\circ \text{ di collisioni}$



## Teoria delle Collisioni (2)

Le molecole si assumono approssimativamente sferiche con diametro  $d$ , dell'ordine di  $10^{-10}$  m. Si suppone che si muovano in un gas di molecole stazionarie delle stesse dimensioni. Queste spazzano un cilindro di area  $\pi d^2$  e collidono con tutte quelle all'interno al cilindro. In un secondo, la lunghezza di un tale cilindro  $u \times \Delta t = u \times 1s$ , con  $u$  velocità media. In 1 secondo, le molecole coprono un volume di  $V = \pi d^2 u$ . Se  $N/V$  è il numero di molecole per unità di volume ( $d_{\text{gas}}$ ), il numero di collisioni al secondo ( $Z_1$ ) è circa:

$$Z_1 = \sqrt{2} \frac{N}{V} \pi d^2 \bar{u}$$

Frequenza di collisione = collisioni/tempo  $Z_1$

Inserendo il risultato dalla teoria cinetica

$$\sqrt{\frac{8RT}{M\pi}} = \langle u \rangle \quad \text{si ha:}$$

Velocità media

$$Z_1 = \frac{N}{V} d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}}$$

Volume spazzato/tempo  $\downarrow$  Particelle nel volume spazzato  $\downarrow$

$$\left\{ \left[ \pi d^2 \langle u \rangle \right] \right\} \text{densità} \sqrt{2} = Z_1 =$$

$$4d^2 \rho \sqrt{\frac{\pi RT}{M}}$$



## Teoria delle Collisioni (3)

$$Z_1 = \sqrt{2}\pi d^2 u \frac{N}{V} = 4d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}}$$

$d$  : diametro molecolare

$u$  : velocità media

$M$  : peso molecolare

$N/V$  : densità di molecole nel gas

velocità totale di  
collisioni / volume  $\frac{1}{2} \frac{NZ_1}{V}$

velocità di collisioni per unità di volume

$$Z_{AA} = 2d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \left(\frac{N}{V}\right)^2$$

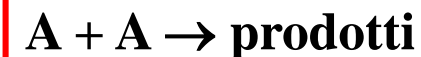
Numero totale di collisioni/tempo/volume =  $\frac{1}{2} \frac{N}{VZ_1} = \frac{1}{2} \rho Z_1$

$$= \frac{1}{2} \rho \cdot 4d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} = Z_{AA}$$



## Teoria delle Collisioni (4)

Una collisione elimina due molecole A



$$\left(\frac{1}{V}\right) \frac{dN}{dt} = -2Z_{AA}$$

[ ] = densità molare =  $\rho/N_0$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{2Z_{AA}}{N_0}$$

$$\text{velocità} = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{Z_{AA}}{N_0} = 2d^2 \rho^2 \left(\frac{N_0}{N_0^2}\right) \sqrt{\left(\frac{\pi RT}{M}\right)} =$$

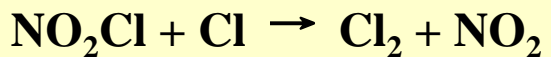
$$[A]^2 \left[ 2d^2 N_0 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \right] = k[A]^2$$

$$k = \left[ 2d^2 N_0 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \right]$$

Ogni collisione produce una reazione?



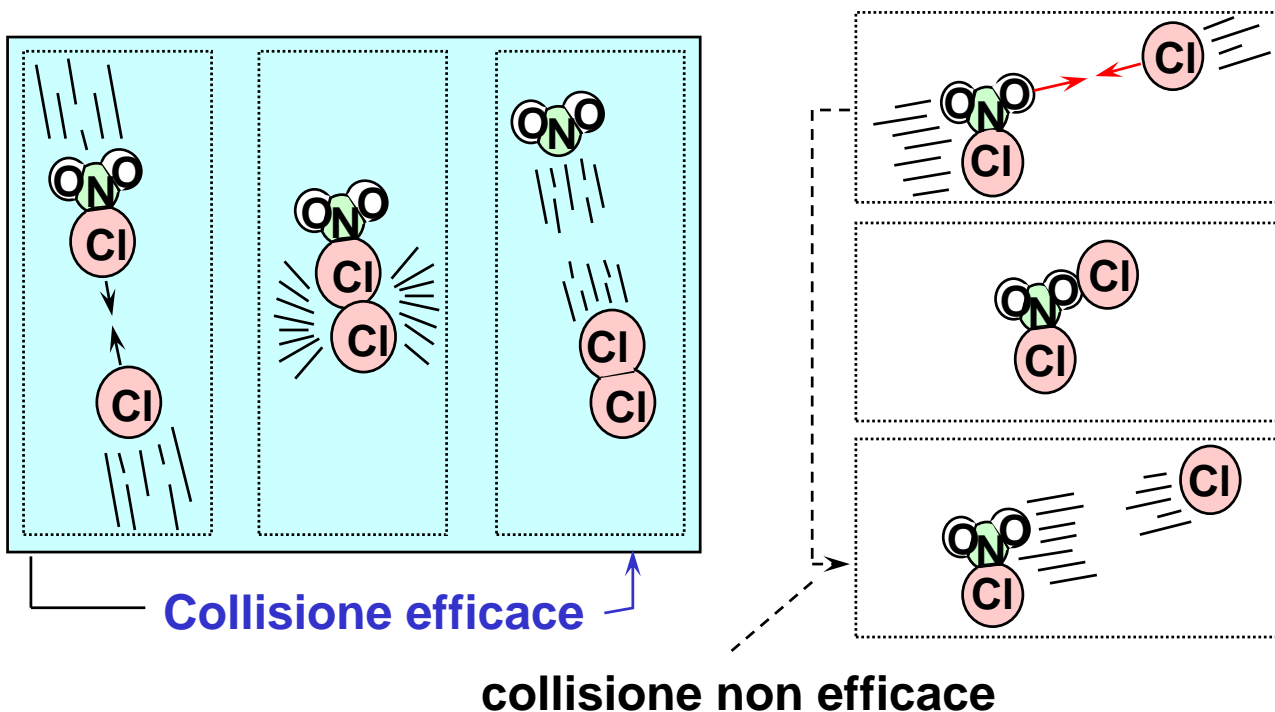
## Collisioni e Fattore Sterico



1 mole gas a  $P = 1 \text{ atm}$  e  $T = 298 \text{ K}$

numero di collisioni/sec. =  $10^7$

tempo di reazione =  $(1 \text{ mol}) / (10^7 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1})$   
=  $10^{-7} \text{ s}$ , se tutte le collisioni sono attive.





## Origine dell'Energia di Attivazione

Marcelin-1915 non tutte le collisioni danno reazione!

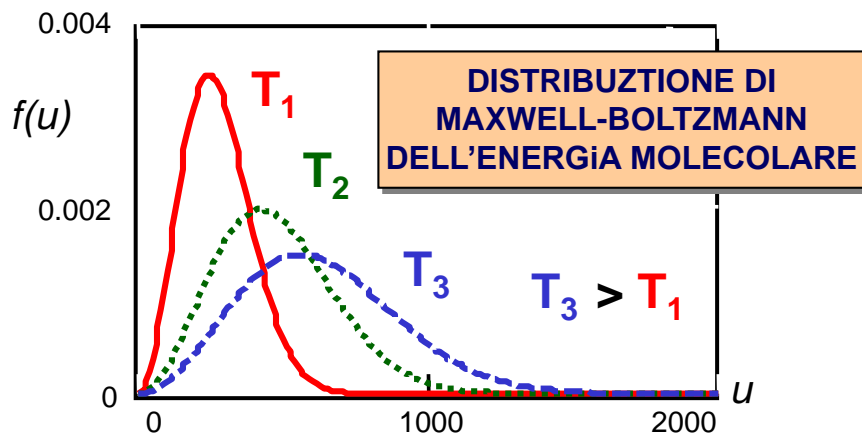
Le specie che collidono devono avere sufficiente energia per reagire

**La media non è tutto**

Maxwell-Boltzmann e cammino di reazione



### Distribuzione Energia cinetica

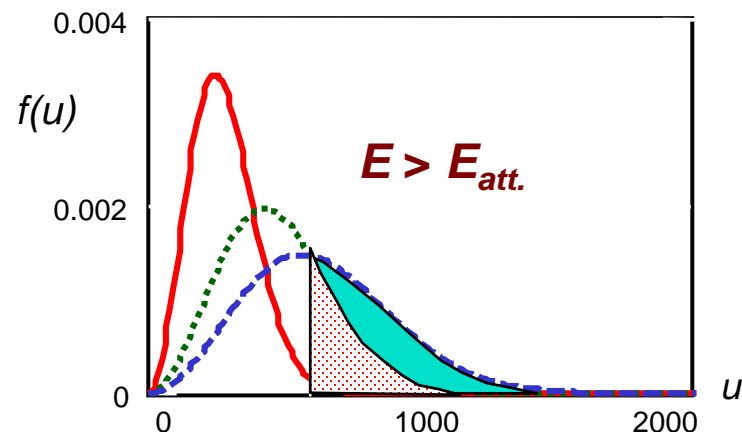


$\langle u \rangle$  = velocità media

Frazione di molecole con energia  $> E_{att}$  diminuisce come:

$$\exp(-E_{att} / RT)$$

### Distribuzione Energia di collisione



### Distribuzione MB

$$f(u) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} u^2 \exp(-mu^2 / 2kT)$$

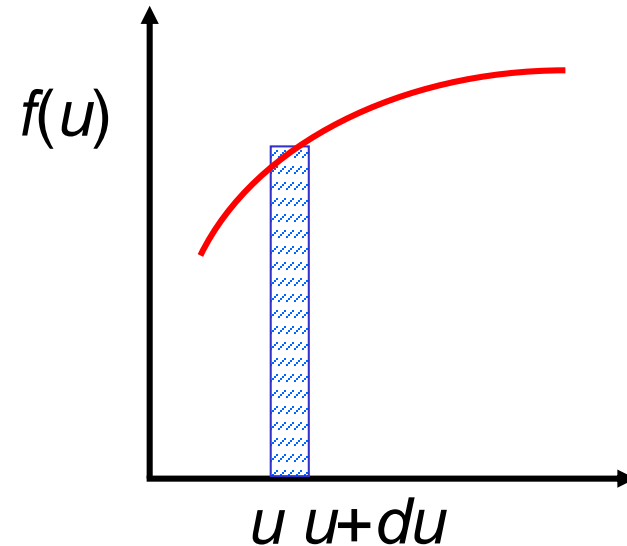


$f(u)du$  è la probabilità di avere la velocità  $u$  tra  $u$  e  $u+du$

$$f(u) \geq 0$$

$$\int g(u) f(u) du = \langle g \rangle$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(u) du = 1 \quad \text{Normalizzazione}$$








## Entropia di Attivazione

Per una reazione del tipo :



$\Delta S^{\#} > 0$    $\rightarrow$  delle molecole di acqua sono liberate a seguito della formazione di  $\mathbf{AB^{\#}}$  (qui una struttura non carica).

Per una reazione del tipo :

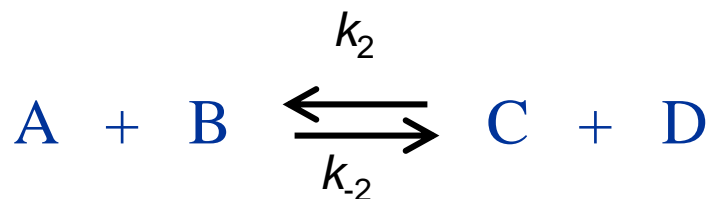


$\Delta S^{\#} < 0$  perché lo stato di transizione è fortemente carico, e porta ad attrarre più molecole di solvente.




## Cinetica Chimica e Equilibrio

**Il meccanismo di una reazione:** una serie di stadi elementari (mono- o bi-molecolari). All'equilibrio ogni stadio elementare deve essere una reazione reversibile.

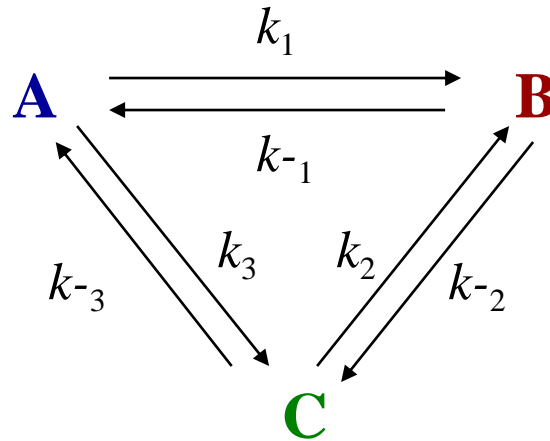


All'equilibrio:  $k_2 [A][B] = k_{-2} [C][D]$


$$\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[C]_{eq} [D]_{eq}}{[A]_{eq} [B]_{eq}} \equiv K_{eq}$$

## Principio della Reversibilità Microscopica

Se una reazione passa per uno stadio intermedio o lo stato di transizione, all'equilibrio la reazione opposta passerà dallo stesso stato di transizione della reazione originale.



$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \left( \frac{k_2}{k_{-2}} \right) \left( \frac{k_3}{k_{-3}} \right)$$



- Quando le reazioni coinvolgono due fasi separate (bolle di gas in un liquido o 2 fasi liquide immiscibili) si devono verificare due processi: contatto dei reagenti e reazione.
- Il termine **trasferimento di massa** si usa per descrivere tutti i processi di diffusione e mescolamento che portano al contatto dei reagenti.
- Si consideri la reazione tra 2 fasi liquide **A** e **B** (per es. acqua e un lungo idrocarburo). **A** è insolubile in **B** ma **B** è debolmente solubile in **A** ( $C_B^A$ ).
  - Perché la reazione avvenga **A** deve diffondere lungo la **regione interfase** o **film barriera**. In questa regione ci sarà un gradiente di concentrazione da **B** puro ( $C_B=1$ ) alla soluzione ( $C_B^A$ ).
- *Tre regimi di controllo*
- **Controllo cinetico**. Lenta reazione: **B** rimane a livello di saturazione in **A**.  $v = k_r C_B^A$ , indipendente dalla diffusione. L'agitazione non ha effetto.
- **Controllo del trasferimento di massa**. Reazione moderata:  $C_B < C_B^A$ . Velocità in parte dipendente dalla diffusione e aumenta con l'agitazione fino alla velocità massima  $= k_r C_B^A$
- **Controllo del trasferimento di massa. Diffusione Film**. Reazione veloce. Avviene tutta nell'interfase. La velocità cresce indefinitamente all'aumentare dell'agitazione.

