

VELOCITA' DI REAZIONE

"veloce" se i prodotti si formano velocemente

→ E' importante conoscere la velocita' a cui avviene una reazione così si possono identificare i modelli che descrivono la velocita' a quelle condizioni e una volta stabiliti si puo' capire il meccanismo e/o come ottimizzare tale processo

la velocita' si esprime al vario delle concentrazioni

VELOCITA' DI REAZIONE MEDIA:

$$\cdot \text{di consumo del reagente R} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

$$\cdot \text{di formazione del Prodotto P} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

NB le singole specie vengono consumate o prodotte a velocita' diverse a seconda delle stocchiometrie

$$\text{VELOCITA' MEDIA UNICA DI REAZIONE} = \frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

per una generica reazione



dipende dalle quantità di moli, dai rapporti stocchiometrici

NB solitamente connire ovre la velocita' istantanea di una reazione, ovvero la pendente delle tangenti al grafico concentrazione/tempo. In molti casi la velocita' diminuisce con il procedere della reazione

LEGGE CINETICA e ORDINE DI REAZIONE

Si puo' prendere in esame la velocita' iniziale istantanea all'inizio della reazione \rightarrow e' proporzionale alla concentrazione iniziale

$$e' nel preciso = K [A]^a \text{ iniziale}$$

costante cinetica
caratteristica delle reazione

\Rightarrow ma ancora meglio:

$$v = K [A]^a$$

ovvero e' sempre proporzionale
alla concentrazione in qualsiasi
momento della reazione

a e' l'ORDINE

$$a = 0$$

$v = K$ ovvero non dipende dalla concentrazione

$$a = 1$$

$$v = K [A]$$

$$a = 2$$

$$v = K [A]^2$$

la legge cinetica viene determinata sperimentalmente e
in genere non puo' essere ricavata dall'equazione
della reazione

d'ordine complessivo di una reazione e la somma degli
ordini di ogni singolo esperto

$$v = K [A]^a [B]^b \quad \text{ordine} = a+b$$

Osservazione

l'ordine puo' essere negativo o anche frazionario

\rightarrow in genere per velocizzare una reazione basta aggiungere reagenti

LEGGI CINETICHE INTEGRATE

la legge cinetica integrata fornisce le concentrazioni dei reagenti o dei prodotti in qualsiasi istante successivo all'inizio della reazione

ORDINE 0

$$[A] = [A]_0 - kt$$

PRIMO ORDINE

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

decadimento esponenziale

- tempo di dimezzamento per reazioni del primo ordine

$t_{\frac{1}{2}}$ è il tempo necessario affinché la sua concentrazione si dimezzi

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

NON DIPENDE DALLA CONCENTRAZIONE!
qualsiasi essa sia, dopo un tempo così espresso essa sarà dimezzata

in qualsiasi studio di una reazione del primo ordine, la concentrazione residua dopo n tempi di dimezzamento è esprimibile come $(\frac{1}{2})^n [A]_{\text{iniziale}}$

SECONDO ORDINE

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

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

- tempo di dimezzamento

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

aumenta pian piano mentre diminuisce la concentrazione

REAZIONI ELEMENTARI

per descrivere come avviene una reazione si propone una sequenza di passaggi che possono avvenire
→ (POTESI) DI MECCANISMO DI REAZIONE

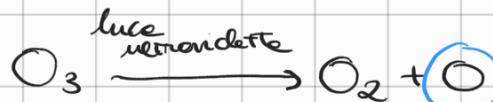
es decomposizione dell'Ozono $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$

Mecanismo a
1 studio



ovvero 2 molecole di ozono si dissociano
e riordinano in tre molecole di O_2

Mecanismo a
2 stadi



STADIO 1 REAzione UNIMOLECOLARE
(1 molecola si dissocia)



STADIO 2 REAzione BIMOLECOLARE

(2 molecole interagiscono)

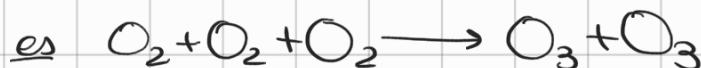
intermedio di
reazione → ruolo importante nella
reazione ma non figura
nell'equazione chimica

⇒ viene consumato subito

la somma delle reazioni elementari ⇒ reazione chimica complessiva

Osservazione Non si ripete lo stato fisico né la
stochiometria: l'analisi è sui singoli atomi e singole
molecole

REAZIONE TRILOCALE (3 molecole si intorno)
⇒ RARISSIMO



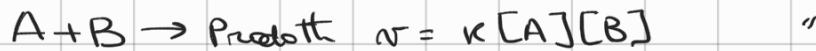
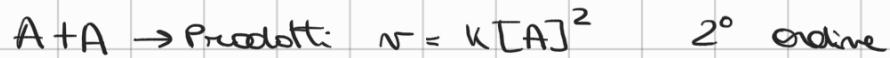
Per costruire la legge complessiva a partire da un meccanismo si identificano le leggi di velocità dei singoli stadi

⇒ Poiché una reazione elementare mostra come avviene quello studio di reazione: si può dedurre dell'equazione chimica

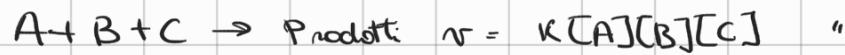
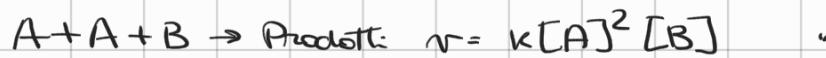
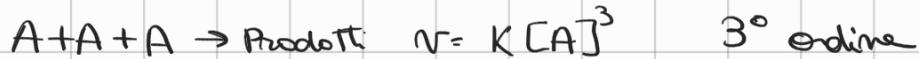
UNIMOLECOLARE



BIMOLECOLARE



TRIMOLECOLARE



COMBINAZIONE LEGGI CINETICHE ELEMENTARI

→ VELOCITA' NETTA DI FORMAZIONE:

Somma delle velocità di formazione - somma delle velocità che concorrono alla scomparsa
(reaz inverse di formazione e proseguono, consumo)

→ APPROSSIMAZIONE DELLO STATO STAZIONARIO

intmedio ha concentrazioni basse e costante
⇒ cos' reattivo che reagisce oppone fronte
ora' velocità netta di formazione = 0

NB In una serie di reazioni, lo stadio più lento che governa la velocità globale è lo STADIO CINETICAMENTE DETERMINANTE. Gli stadi successivi a questo decorrono non oppone si el' fronte l'intmedio ⇒ CONTRIBUTO TRASCURABILE ALLA VELOCITA'

K equilibrio

All'equilibrio la velocità delle reazione diretta = velocità reazione inversa

$$K = \frac{\text{Prodotto costanti cinetiche diretta}}{\text{Prodotto costanti cinetiche inversa}}$$

REAZIONE A CATENA (RADICAUA)

Si ha un intermedio altamente reattivo che reagisce a dare un altro intermedio reattivo ecc...

In molti casi \Rightarrow RADICAU

INIZIO \rightarrow formazione di radicali da un reagente
Per calore o luce

PROPAGAZIONE \rightarrow radicali formano, consumano reagenti,
altri radicali

TERMINAZIONE \rightarrow i radicali si combinano per formare i prodotti.

NB reazioni estremamente pericolose, a volte esplosive: **RAMIFICAZIONE** \rightarrow studio propagativo che fanno più di un radicale

\rightarrow Più radicali, il numero di intermedi reattivi cresce esponenzialmente, la velocità aumenta e provoca esplosioni

EFFETTO DELLA T

la velocità dipende dalla Temperatura e si riflette nella costante cinetica

EQUAZIONE DI ARRHENIUS

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

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

fattore pre-esponenziale

Energia di attivazione

PARAMETRI DI ARRHENIUS
dipendono solo della reazione

quanto maggiore e' l'energia di attrazione, tanto più la costante cinetica dipende da T

→ bassa Ea, velocità aumenta meno con T

→ alta Ea, velocità aumenta tanto con T

a T diversa

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

→ $T_2 > T_1$, parentesi positiva $\Rightarrow K_2 > K_1$ quanto di K con T

→ quanto maggiore e' Ea tanto maggiore e' $\ln \frac{K_2}{K_1}$.
Pur alta e' Ea più alta sarà K_2 con l'aumento di T

TEORIA DEGLI URTI

modello che analizza i criteri per cui le collisioni tra molecole dia luogo a reazione.

→ A, fattore pre-esponentiale, è una misura delle frequenze degli urti (e quindi anche delle velocità \Rightarrow più le molecole sono veloci più avvengono urti)

→ Ea indica l'energia cinetica molecolare minima necessaria affinché l'urto provochi una reazione (solo urti violenti romano i legami \Rightarrow se deboli rimbalzano indietro senza efficacia)

NB Ea è in realtà molto forte: alcune reazioni spontanee non avvengono a buone velocità \Rightarrow Ea troppo elevata e quasi nessun urto provoca una reazione

Per migliorare le velocità si può aumentare T ma
ATTENZIONE:

- Se la reazione è **ENDOTERMICA** nella reazione **DIRETTA**,
Ea diretta è maggiore di quella inversa. Aumentando T , K diretta avrà più di K inversa. Favorita la formazione dei prodotti.
- Se la reazione è **ESOTERMICA** nella reazione **DIRETTA**,
Ea diretta è minore di quella inversa. Aumentando T , K diretta avrà meno di K inversa. Meno favorita la formazione dei prodotti.

TEORIA STATO TRANSIZIONE (COMPLESSO ATTIVATO)

Perfetta la teoria delle collisioni.

Si immagine che due molecole si avvicinano tanto da distorcere nell'incontro.

⇒ l'incontro forma un **COMPLESSO ATTIVATO**, uno stato di transizione dove le particolare disposizione può permettere di andare avanti e formare i prodotti o di riformare i reagenti.

Ea = energia del complesso attivato rispetto ai reagenti

Durante l'omicinomato i reagenti perdono energia cinetica e energia potenziale avuta per la repulsione e distorsione dei legami.

- Se reagenti hanno $E_{cin} < Ea$ non raggiungono la formazione del complesso ⇒ le repulsioni sono tali da scoraggiarli via
- Se $E_{cin} \geq Ea$ si crea il complesso e poi sepolgono in forme di prodotti.

Come nella teoria degli urti le velocità di reazione dipende dalla velocità con cui i reagenti formano il complesso attivato, supponendo E_a costante

CATAULSI

CATALIZZATORE: sostanza che aumenta la v di reazione senza essere consumata, fornisce un percorso alternativo con E_a minore del percorso originario
→ a differenza di T non modifica $K_{\text{equilibrio}}$, accellera sia le reazioni dirette che quelle inverse

OHOGENEO: STESSA FASE dei reagenti, può prendere parte alla reazione ma si controlla la reazione (NB può però compiere nell'equazione chimica complessiva)

ETEROGENEO: FASE DIVERSA (solvente solido, se fase di reazione è gas o liquida). Il reagente viene assorbito alla superficie del catalizzatore, si indeboliscono i legami e se ne facilita la rottura

CATALIZZATORI INDUSTRIALI

Nelle marmite catalitiche vengono usati i catalizzatori microporosi, eterogeni. ad esempio le zecche intrappolano ossidi di zolfo riducendoli ad zolfo gassoso invaso.

Altri catalizzatori catturano gli incombusti idrocarburi e li ossidano a diossido di carbonio

Possono essere onvolatili, disattivati da una molecola

che rigilla la superficie e impedisce di negare muoversi
(ad esempio il piano nelle borse)

ENZIMI → catalizzatori biochimici viventi

Proteine con sito attivo, fossa dove si svolge la reazione.
Il substrato con il quale agisce si adatta alla fossa
come chiave-serratura.

la distorsione della proteina se giusta permette di
attivare la reazione

⇒ MECCANISMO DI ADATTAMENTO INDOTTO

- ~ di una reazione enzimatica aumenta con la concentrazione del substrato, quando la concentrazione è poco elevata,
- ~ dipende solo dall'enzima

Acceleramento biologico è dato da un substrato che si
lega fortemente al sito attivo → catena di reazioni
si arresta e la cellula
muore

→ Arsenico : releno

→ Aspirina : blocca l'attività infiammatoria elevata