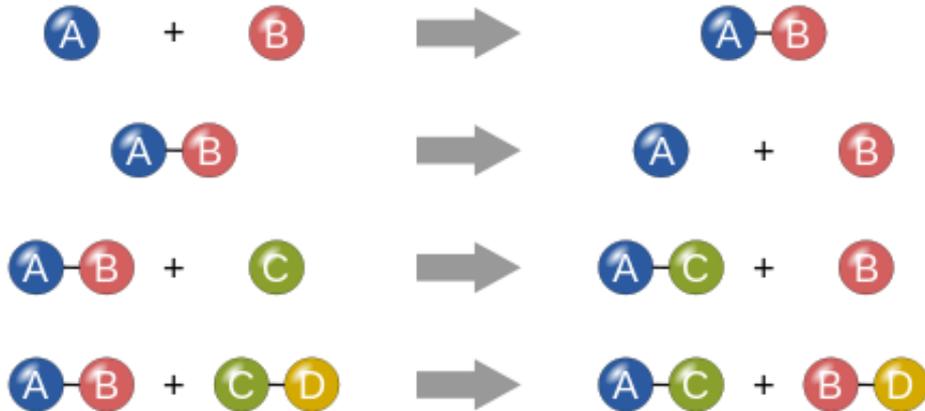
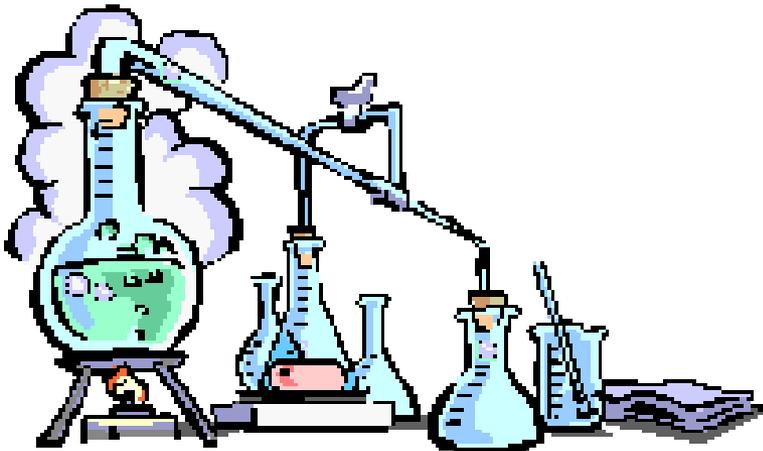


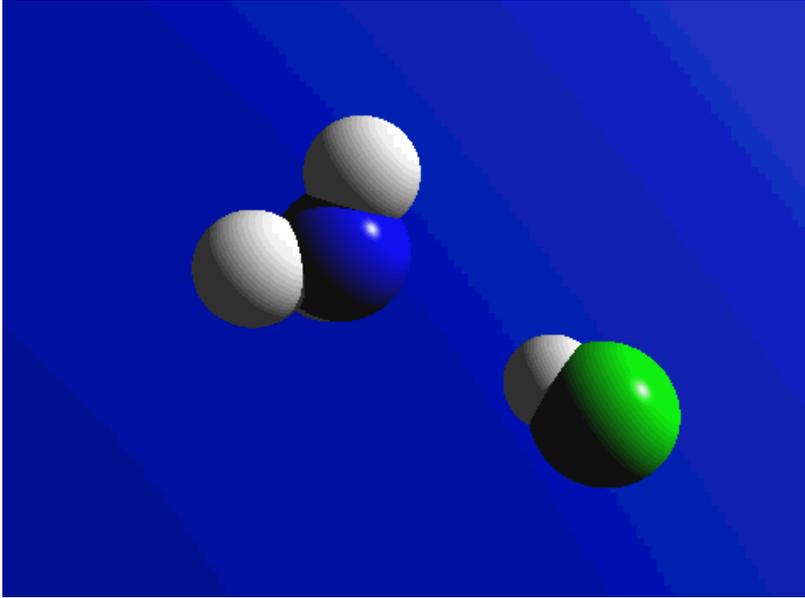
Cinetica chimica



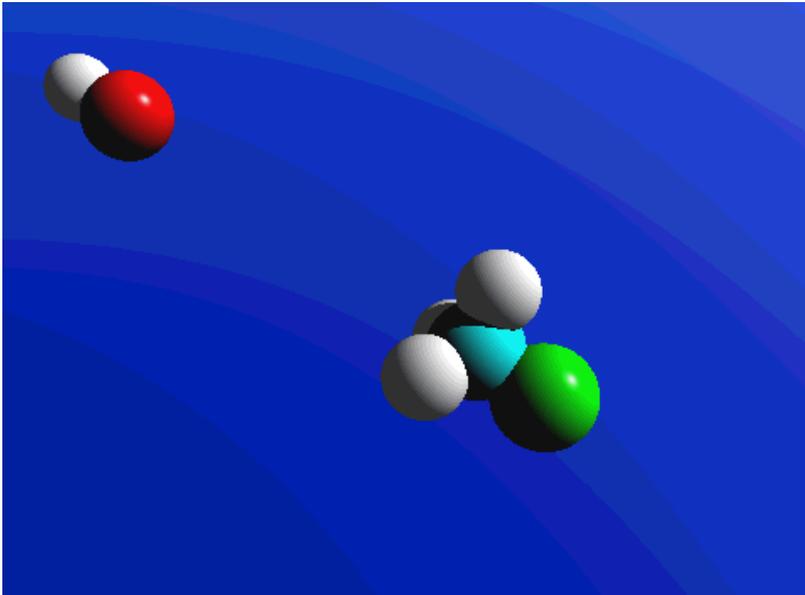
- Si occupa dello studio della velocità di reazione e del modo in cui procede e ne permette la descrizione del **meccanismo**.
- La Termodinamica (ΔG e K_{eq}) ci dice se è favorito il prodotto o il reagente, ma non dà alcuna informazione sulla velocità



Una reazione chimica

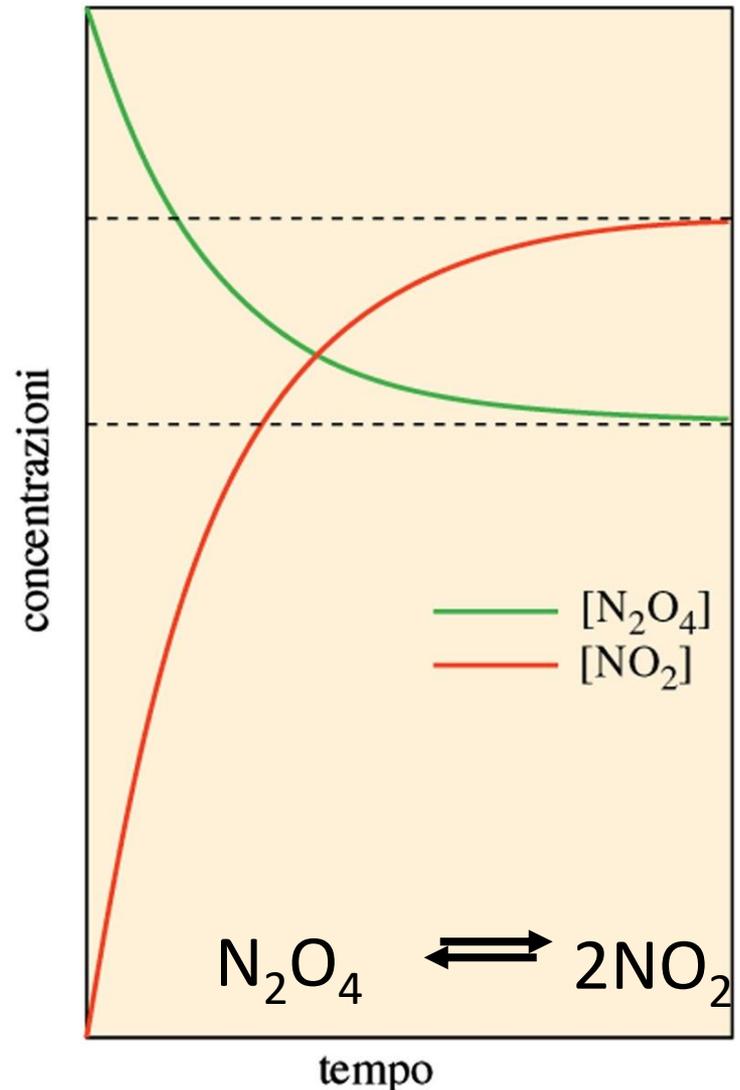


- Le reazioni chimiche coinvolgono la formazione e/o la rottura di legami chimici

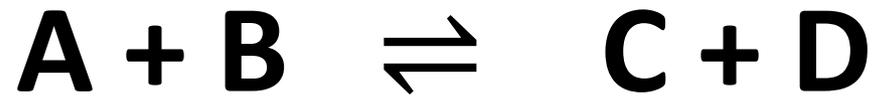


Cinetica chimica

- la velocità è definita come la variazione di una proprietà per unità di tempo:
- In cinetica chimica, la velocità di una reazione è la variazione della concentrazione del reagente o prodotto diviso tempo impiegato perché la variazione si compia
- L'unità di misura della velocità di reazione è M/s



Si definisce velocità della reazione



l'aumento della concentrazione dei prodotti o la diminuzione della concentrazione dei reagenti nell'unità

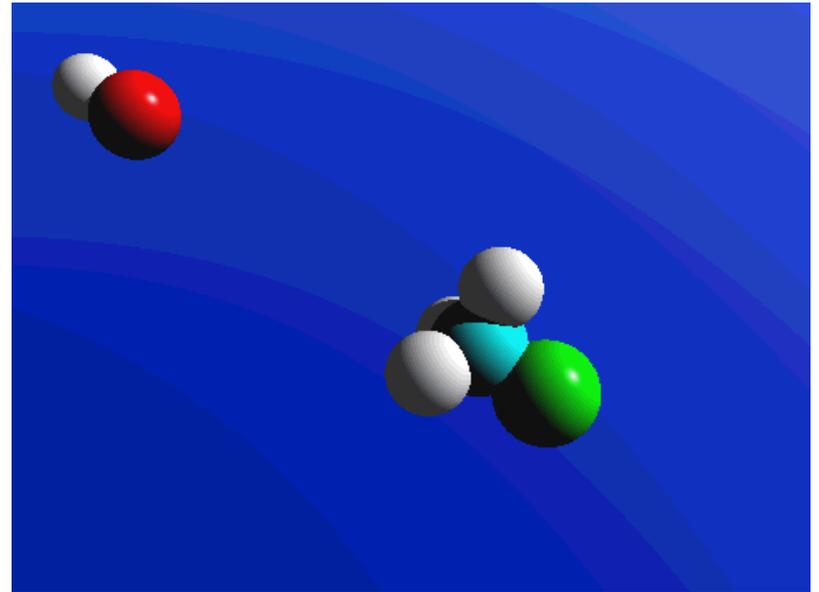
$$v = - \frac{\Delta [A]}{\Delta t} = - \frac{\Delta [B]}{\Delta t} = \frac{\Delta [C]}{\Delta t} = \frac{\Delta [D]}{\Delta t}$$

Concentrazione di A si indica con [A], etc...

Concentrazione e velocità

Fattori che modificano la velocità:

- Concentrazione dei reagenti e prodotti
- Stato fisico dei reagenti e prodotti
- Temperatura
- Presenza di catalizzatori



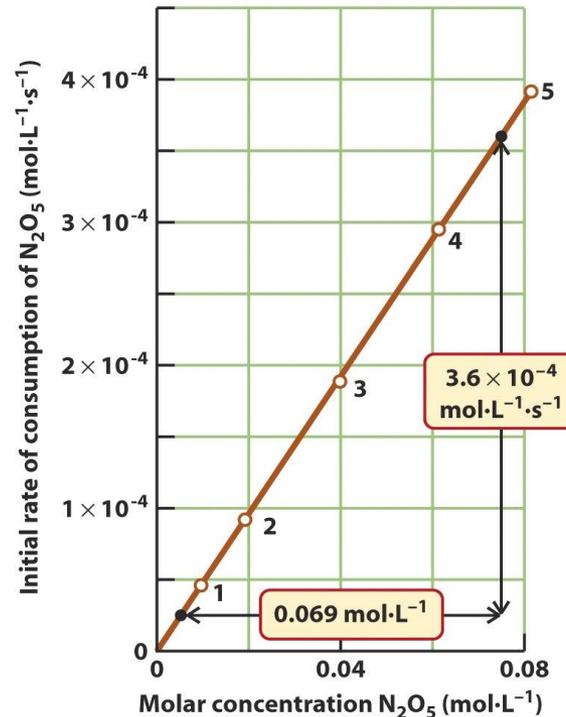
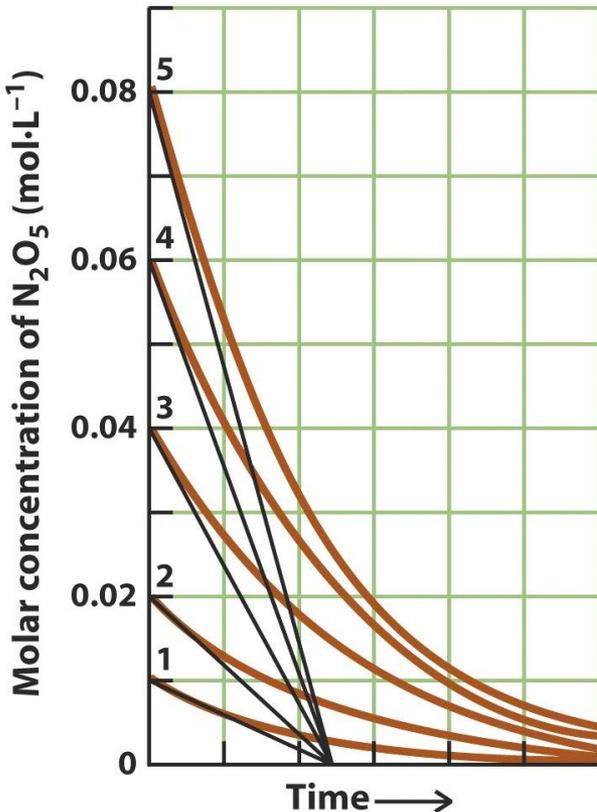
- Lo studio di come la velocità dipende dalla concentrazione permette di descrivere il meccanismo di una reazione

Velocità iniziale



$$\text{velocità iniziale} = k \times [\text{N}_2\text{O}_5]_0$$

- La concentrazione dei reagenti diminuisce nel corso della reazione e la velocità cambia.
- Quindi la velocità varia nel tempo



Legge di velocità e ordine di una reazione

$$\text{velocità} = k \times [\text{reagenti}]^a$$

- La costante k che appare nella equazione di velocità è detta **costante di velocità** e dipende dal **tipo** di reazione e dalla **temperatura**

Reazioni di primo ordine



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



$$v = k [{}^3\text{H}]$$

- Se sperimentalmente si osserva che la velocità iniziale dipende SOLO dalla concentrazione di un reagente, allora la cinetica è di 1° ordine
- Un esempio è il decadimento radioattivo del trizio: il processo è di primo ordine in quanto la sua velocità dipende linearmente dalla concentrazione dell'isotopo

Cinetiche di primo ordine

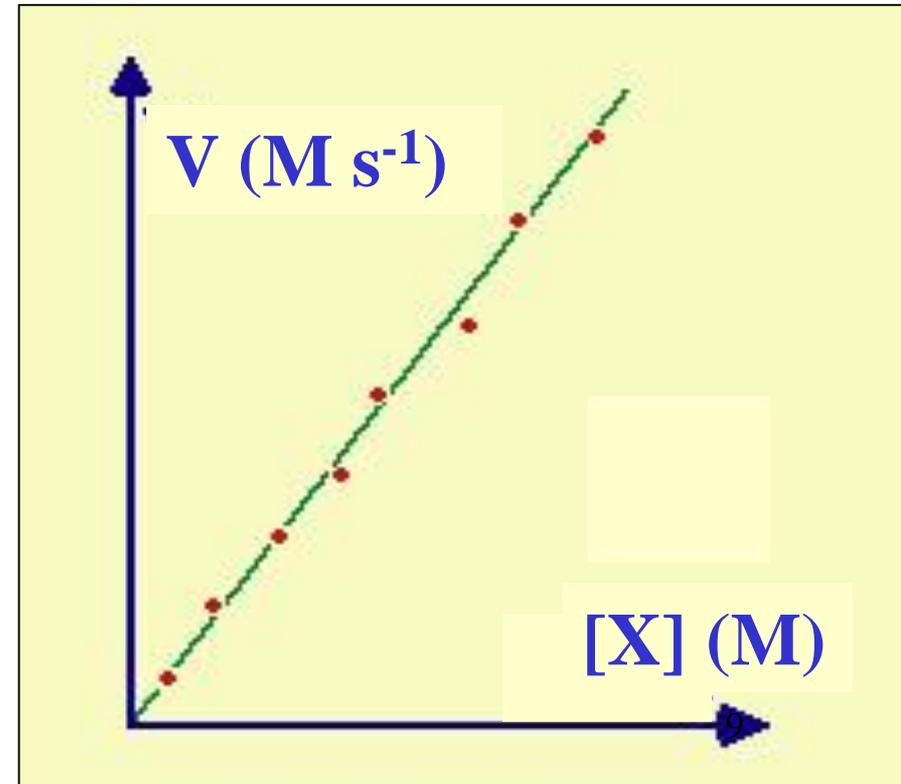
- Nelle reazioni di del **primo ordine**, se **v** aumenta proporzionalmente al crescere di **[X]**, si dice che la **reazione** è del **primo ordine rispetto a X**

- la **k** di velocità del 1° ordine è data dalla pendenza della

retta

$$v = k [X]$$

k ha le dimensioni di s^{-1}



Consideriamo la reazione $A \rightarrow \text{prodotti}$

$$v = k [A] = - \Delta[A]/\Delta t$$

$$\text{da cui } - \frac{\Delta[A]}{[A]} = k \Delta t$$

Segue una relazione del tipo

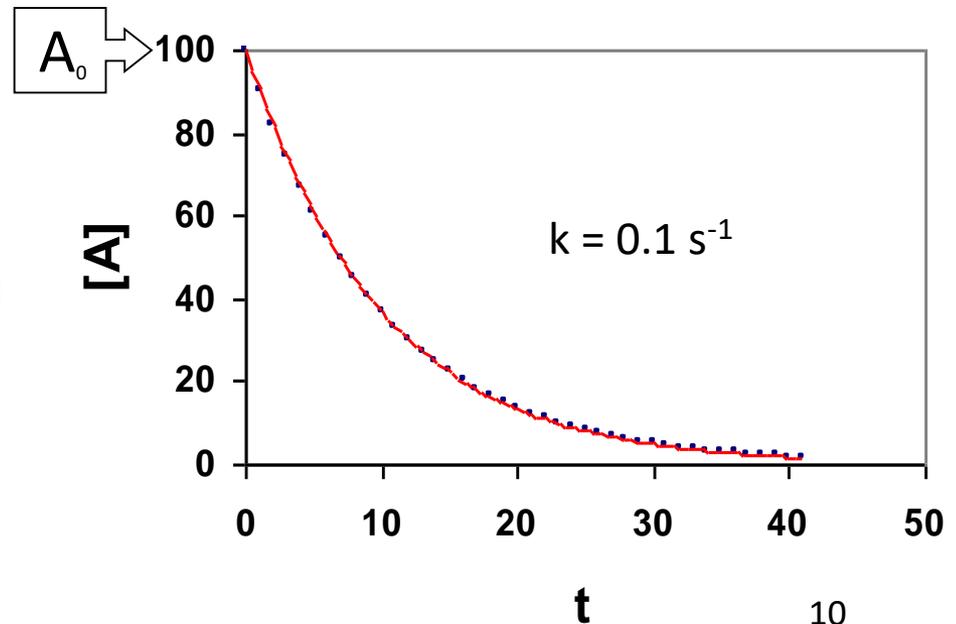
$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

$[A]$ è la concentrazione a tempo t

$[A]_0$ è la concentrazione a tempo 0

k è la costante cinetica di I ordine

t è il tempo



Se la cinetica è $[A] = [A]_0 e^{-kt}$

e poniamo $[A] = 1/2 [A]_0$

Allora $1/2 [A]_0 = [A]_0 e^{-kt_{1/2}}$

Cioè $1/2 = e^{-kt_{1/2}}$

e dato che $\ln 1/2 = \ln e^{-kt_{1/2}}$ allora $\ln 1/2 = -kt_{1/2}$

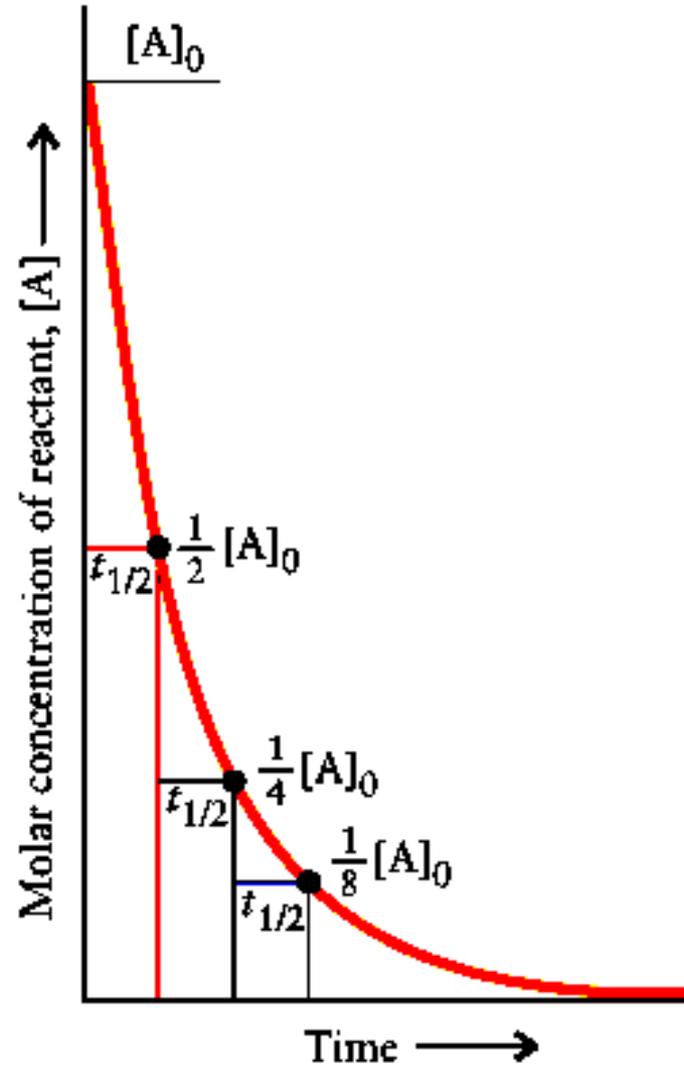
Date le proprietà dei logaritmi $\ln 2 = kt_{1/2}$

Cioè, $t_{1/2} = \ln 2/k = 0.693/k$

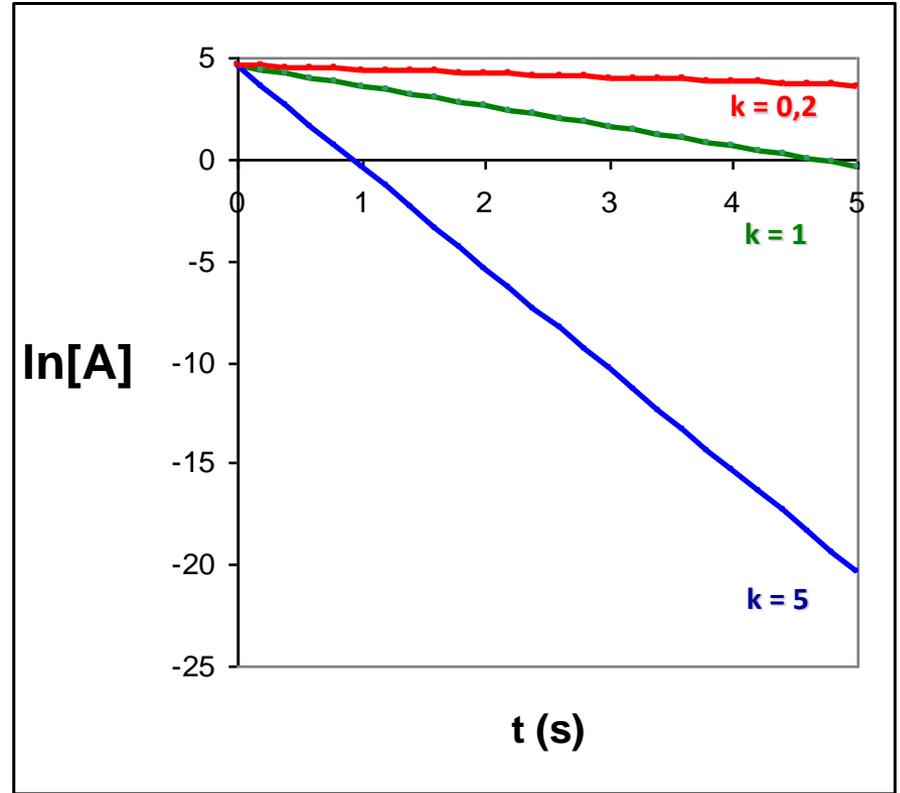
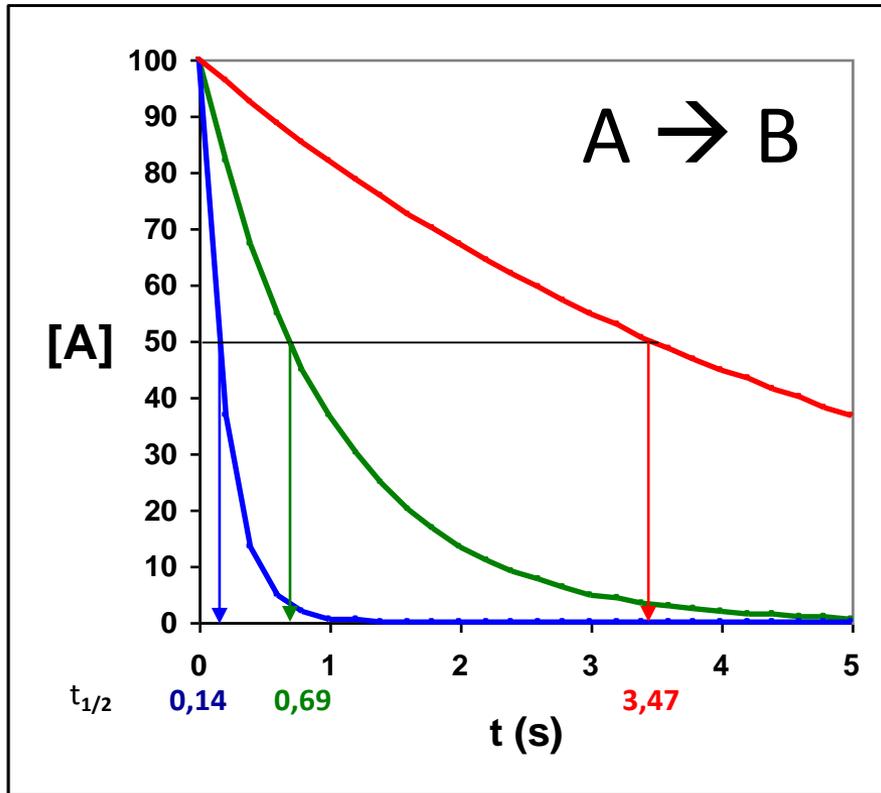
Dove $t_{1/2}$ si chiama tempo di dimezzamento

Tempo di dimezzamento

$$t_{1/2} = \frac{0,69}{k}$$



cinetiche di 1° ordine



Se $t_{1/2} = 0.693/k$, allora $k = 0.693/t_{1/2}$

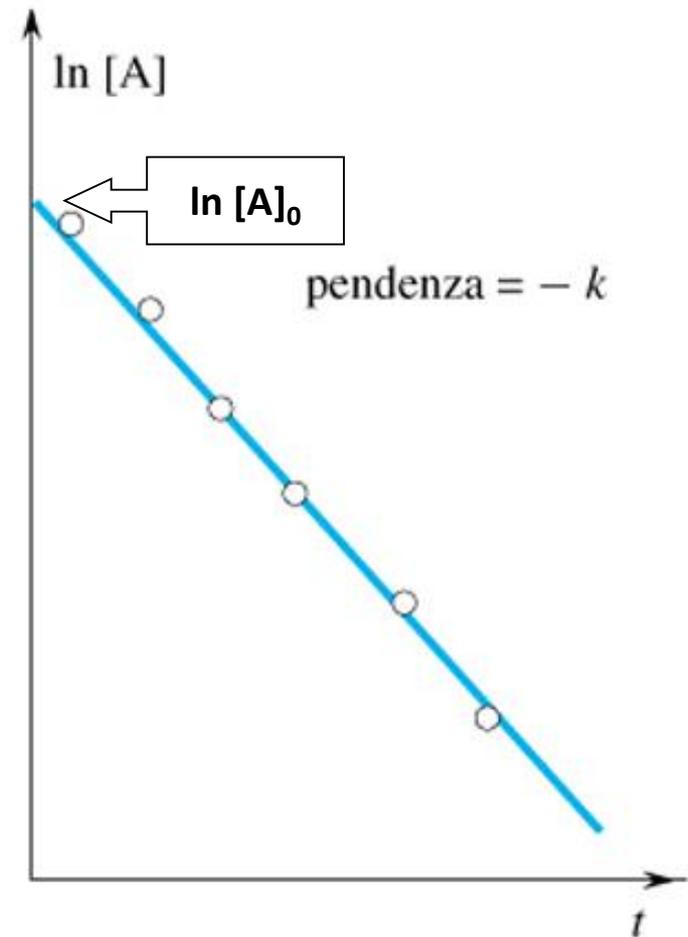
“linearizzazione” della cinetica di 1° ordine

Se si pone in grafico $\ln [A]$ contro t per una reazione del 1° ordine.

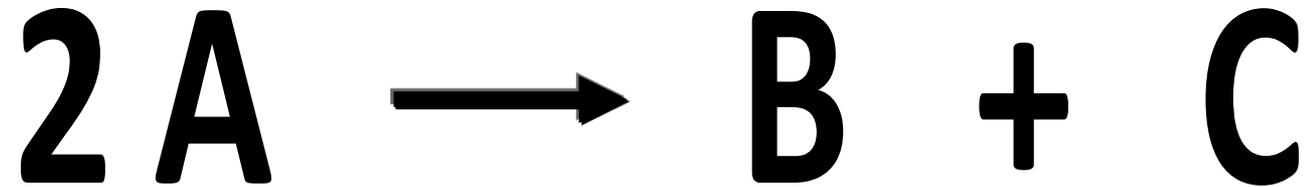
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

E' possibile capire se una reazione è del 1° ordine calcolando i logaritmi delle concentrazioni misurate a tempi definiti e riportando in diagramma le coppie di valori.

Se i punti stanno su una retta, allora la reazione è del 1° ordine, la k è l'inverso della pendenza della retta e la concentrazione iniziale è calcolabile dall'intercetta sull'asse delle ordinate.



Reazioni di secondo ordine



la reazione è di secondo ordine se l'equazione cinetica derivata sperimentalmente è:

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



$$\text{velocità iniziale} = k \times [\text{NO}_2]_0^2$$

Esempio di reazione di secondo ordine

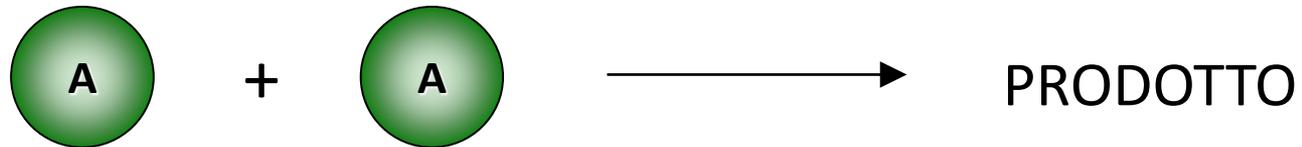


$$v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

La reazione è di 2° ordine perché la somma degli esponenti che compaiono nell'equazione cinetica è uguale a 2

Cinetiche di secondo ordine

2 casi



Se la cinetica è di secondo ordine

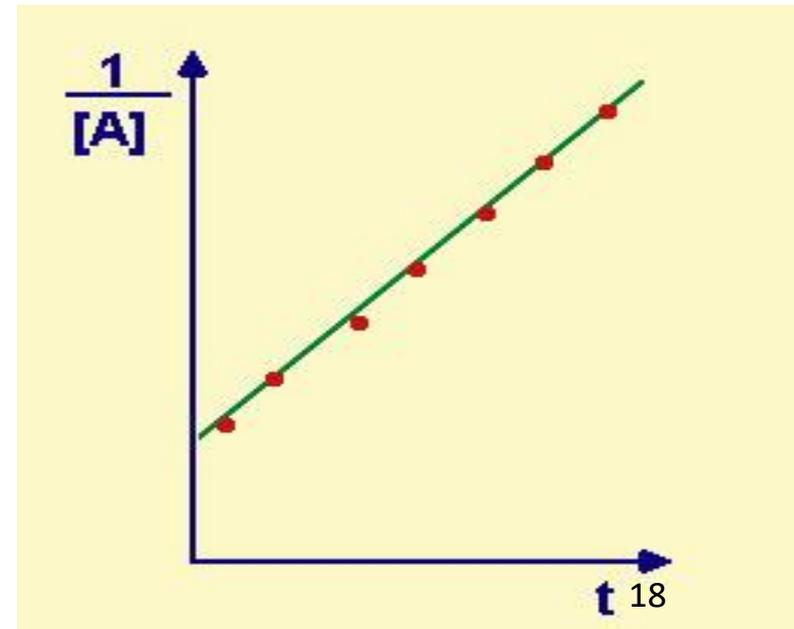
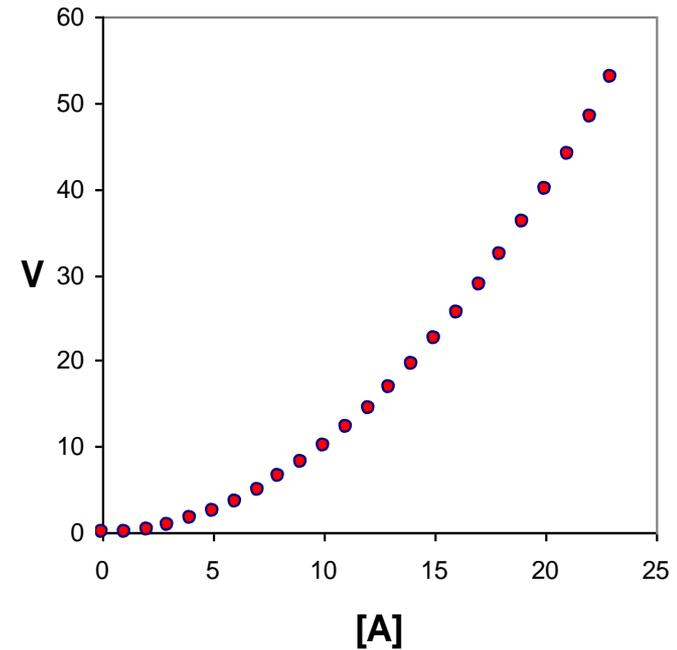
$2[A] = \text{prodotti}$

Allora
$$v = k[A]^2 = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Da cui
$$-\frac{\Delta[A]}{[A]^2} = k\Delta t$$

La soluzione è
$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

L'unità di misura della k è $M^{-1}s^{-1}$



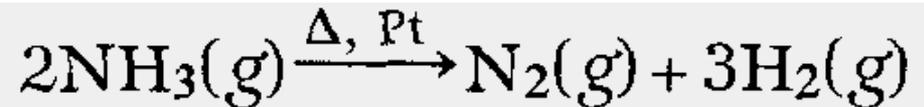
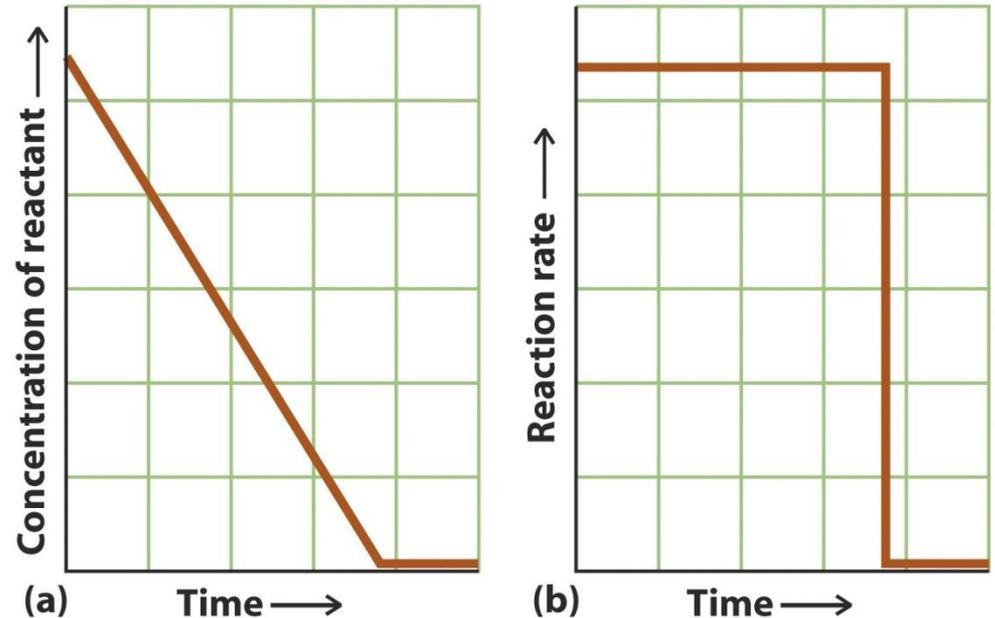
Reazioni di ordine zero

Le cinetiche di ordine 0 sono verificabili quando

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k$$

da cui $-\Delta[A] = kt$

L'unità di misura
della k è $M s^{-1}$



Metodi grafici per individuare l'ordine di reazione

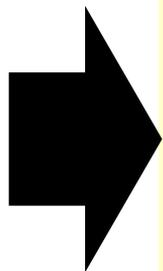
Ordine della reazione	Legge di velocità	Linearizzazione	Rappresentazione grafica lineare	pendenza
0	$v = k$	$[A]_t = -k t + [A]_0$	t vs. $[A]_t$	- k
I	$v = k[A]$	$\ln[A]_t = -k t + \ln[A]_0$	t vs. $\ln[A]_t$	- k
II	$v = k[A]^2$	$1/[A]_t = -k t + 1/[A]_0$	t vs. $1/[A]_0$	k

Leggi cinetiche e costanti

Le costanti di velocità possono avere valori molto diversi nei diversi tipi di reazioni

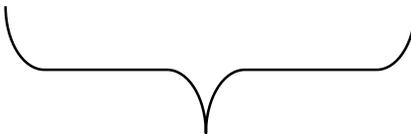
Aumentano all'aumentare della temperatura

Reaction	Rate law*	Temperature, K	Rate constant
GAS PHASE			
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{HI}$	$k[\text{H}_2][\text{I}_2]$	500	$4.3 \times 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
		600	4.4×10^{-4}
		700	6.3×10^{-2}
		800	2.6
$2 \text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$k[\text{HI}]^2$	500	$6.4 \times 10^{-9} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
		600	9.7×10^{-6}
		700	1.8×10^{-3}
		800	9.2×10^{-2}
$2 \text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{N}_2\text{O}_5]$	298	$3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
		318	5.1×10^{-4}
		328	1.7×10^{-3}
		338	5.2×10^{-3}



Dipendenza dalla temperatura

- La velocità delle reazioni aumenta con la temperatura
- Quindi k è dipendente dalla temperatura
- Equazione di Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{\text{att}}}{RT}}$$


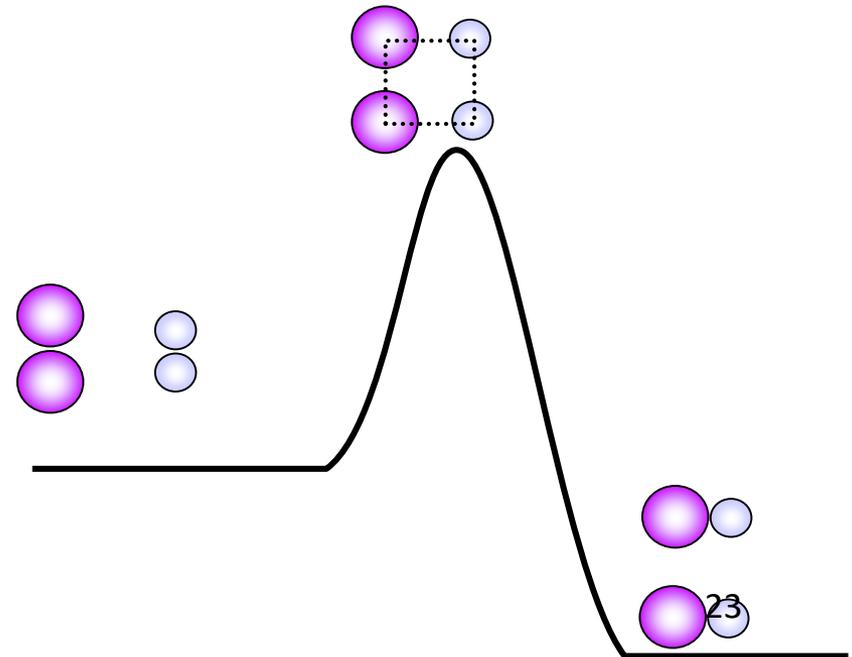
Frazione di molecole che possiedono il minimo di energia per dar luogo alla reazione

A = fattore pre-esponenziale
E_{att} = energia di attivazione
T = temperatura assoluta
R = costante dei gas

Energia di Attivazione

- L'energia di Attivazione è la barriera energetica che si deve superare affinché si formi il complesso attivato e la reazione possa procedere verso la formazione dei prodotti
- Essa determina la costante di velocità.
- Maggiore è l'Energia di Attivazione, minore sarà la costante di velocità

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{att}}{RT}}$$

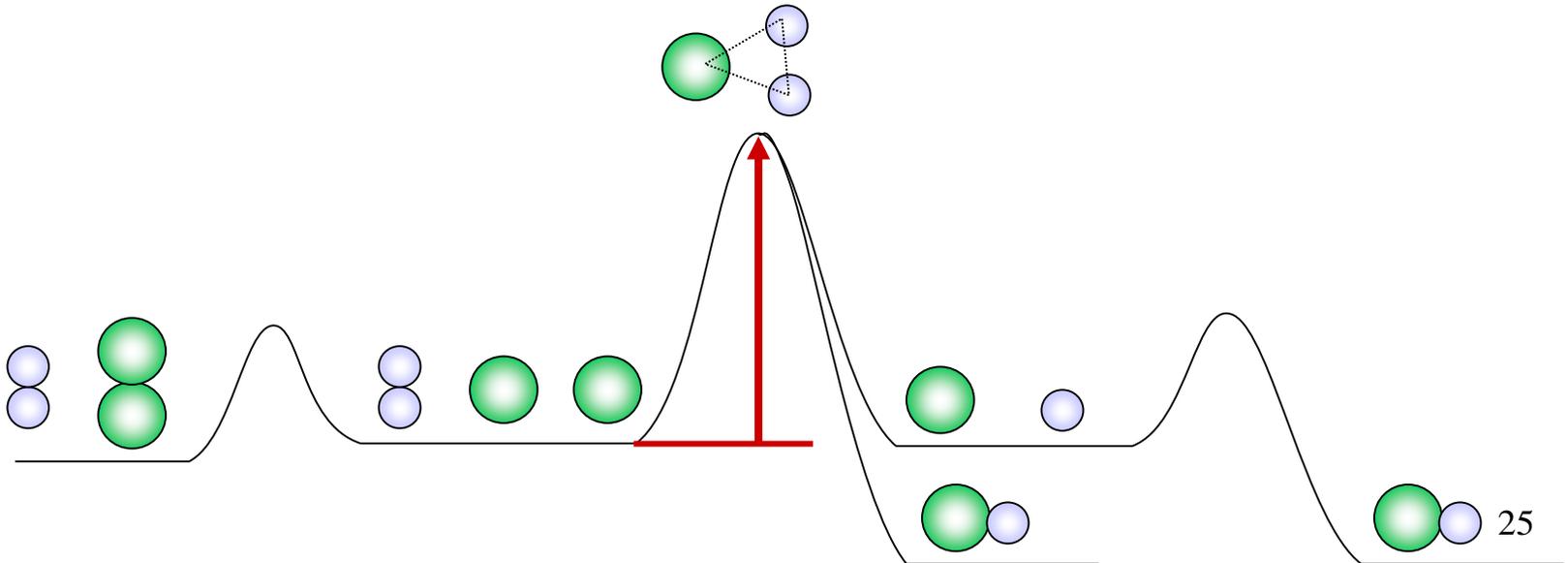


Meccanismo di reazione

- Lo studio della velocità di reazione dà indicazioni sul meccanismo di reazione e sulla **molecolarità della reazione elementare** (numero di molecole che vi partecipano).
- Le reazioni possono essere considerate come composte da **sequenze di reazioni elementari**. Quella più lenta determina la legge cinetica
- Le reazioni di 1° ordine sono solitamente mono-molecolari
- Quelle di 2° ordine sono bi-molecolari.

Rate limiting Step (stadio limitante della velocità)

- Ciascuno dei passaggi intermedi ha una sua velocità di reazione
- La velocità complessiva è determinata DAL PIU' LENTO DEI PASSAGGI INTERMEDI



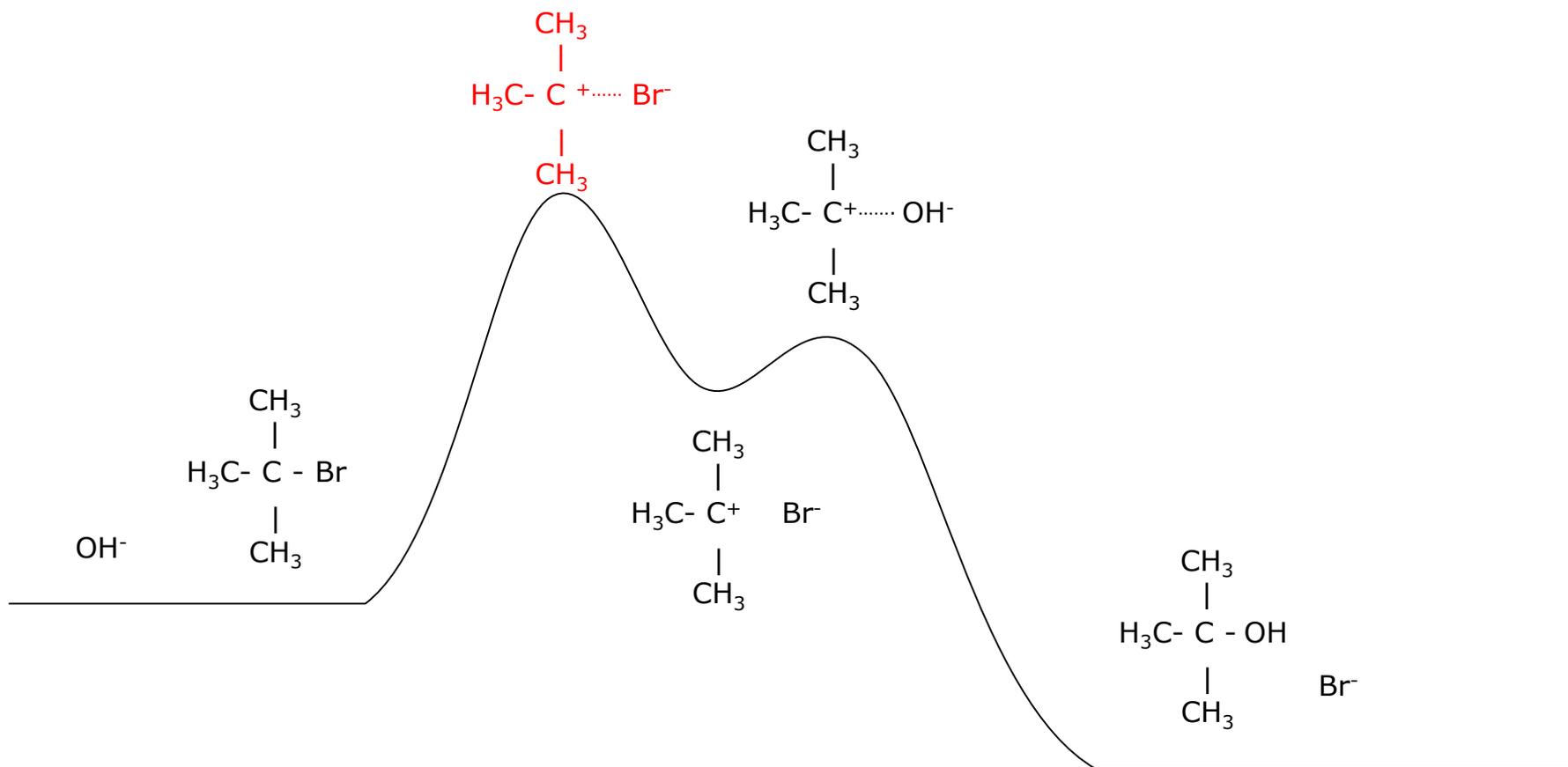
Esempio



$$v = k[\text{BrC}(\text{CH}_3)_3]$$

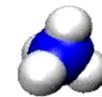
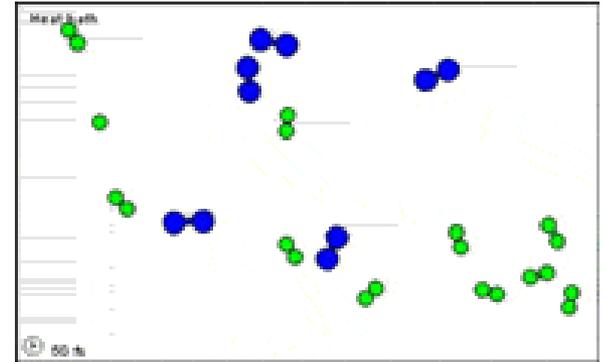
molecolarità = 2

ordine di reaz. = 1

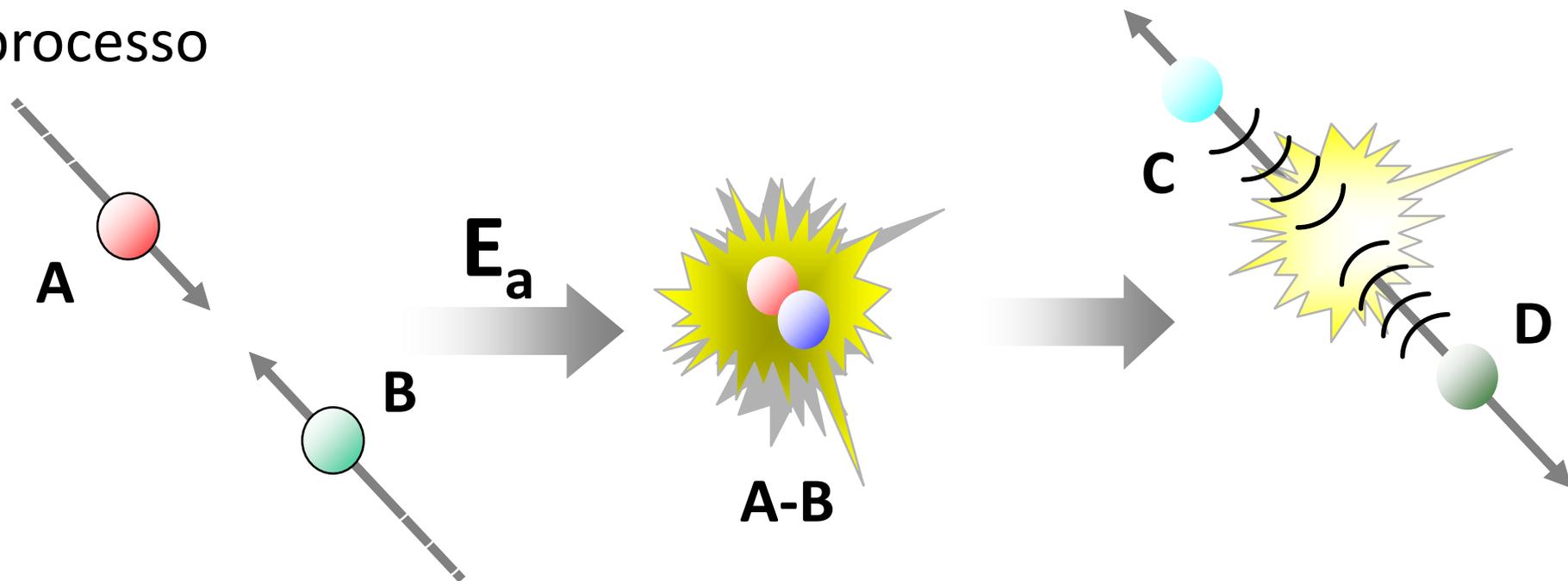


Teoria delle collisioni o del complesso attivato

- Le molecole per reagire devono collidere
- Si avrà reazione solo se le particelle collidenti possiedono una energia maggiore di un valore minimo detto energia di attivazione
- In questo caso si parla di urto efficace

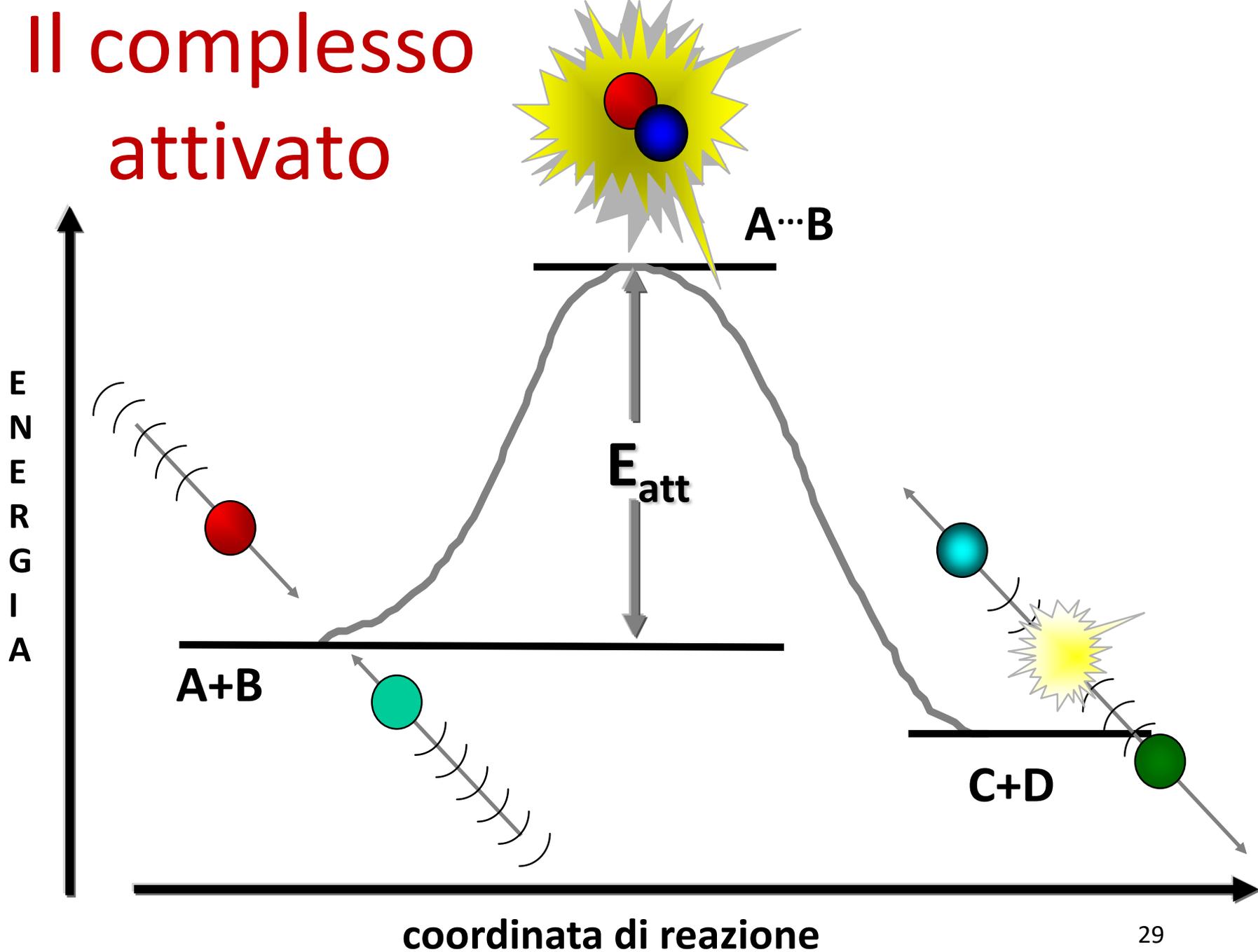


- Se la reazione $A + B \rightarrow C + D$ comporta la collisione fra una molecola di A e una molecola di B, come fase lenta del processo



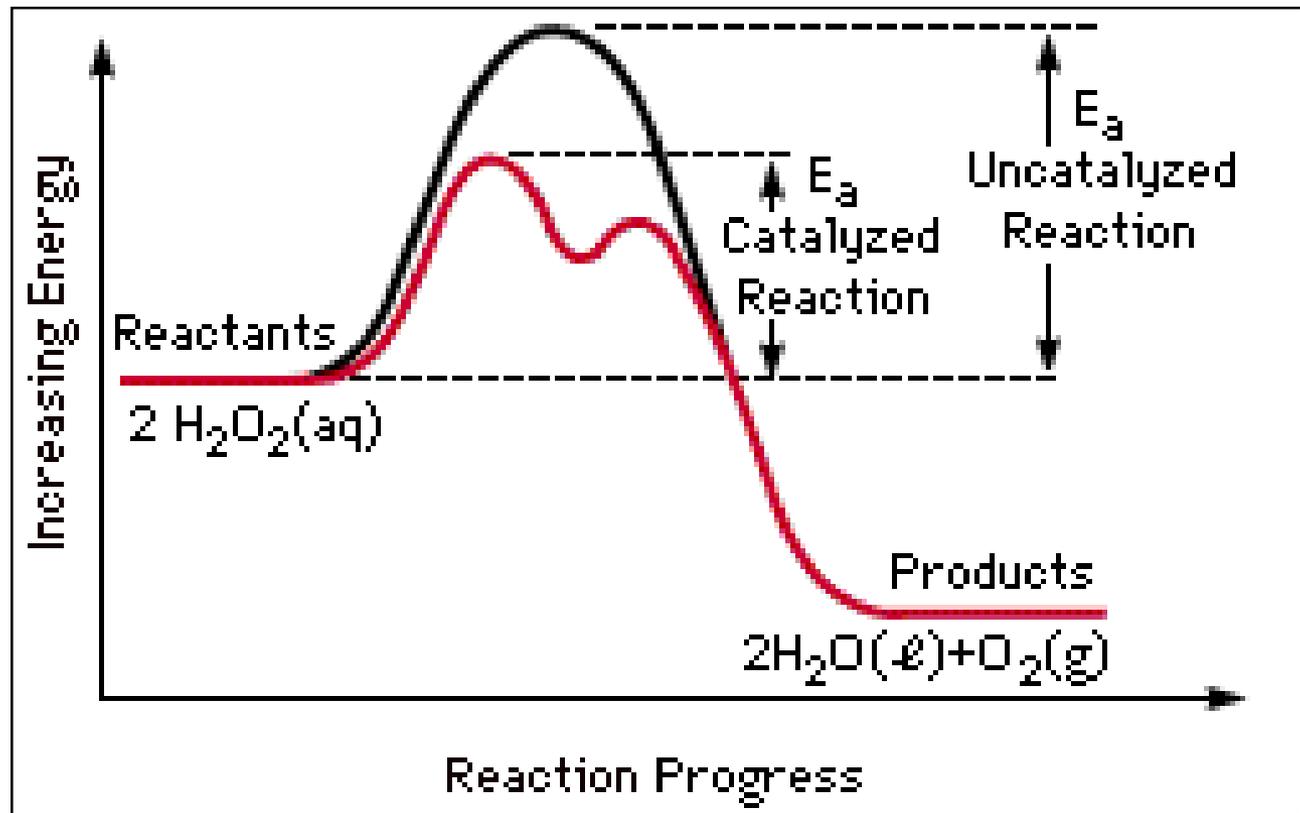
- Risultano efficaci soltanto le collisioni nelle quali viene scambiata un'energia uguale o superiore ad un valore limite, detto Energia di attivazione, E_{att} , della reazione.
- L'intermedio ad alta energia indicato con A-B si chiama **complesso attivato**

Il complesso attivato



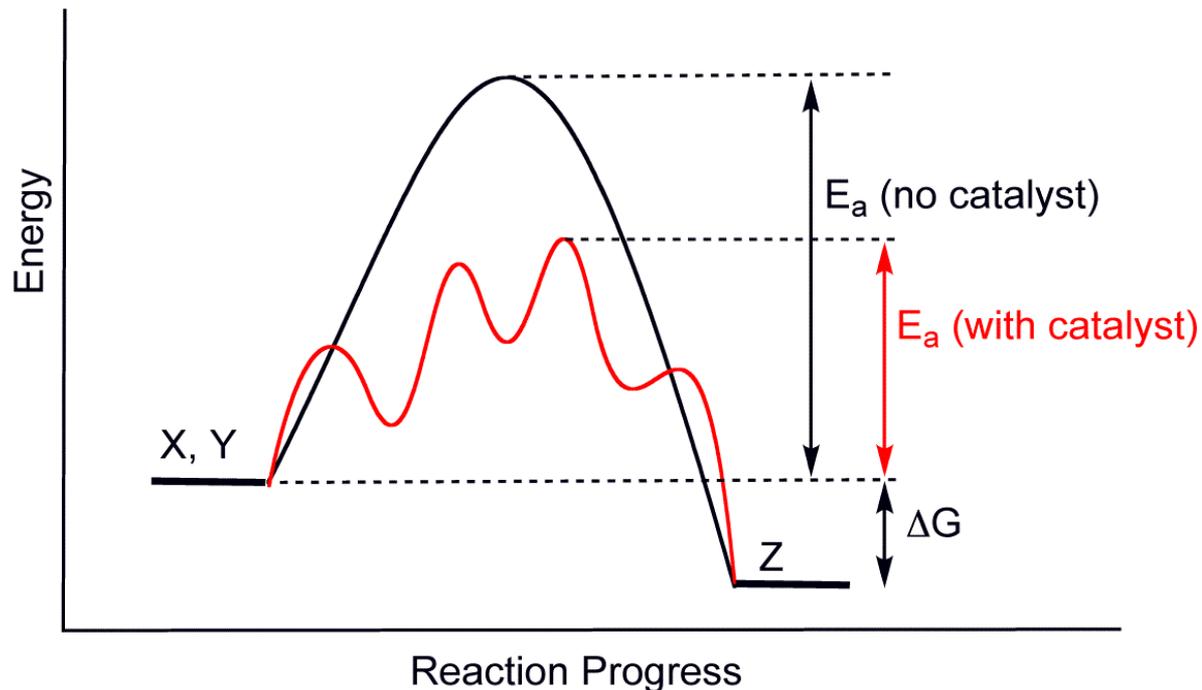
La catalisi

- Un catalizzatore è una sostanza che causa un aumento della velocità di una reazione senza venire consumata dalla reazione.
- Esso influisce sul meccanismo di reazione



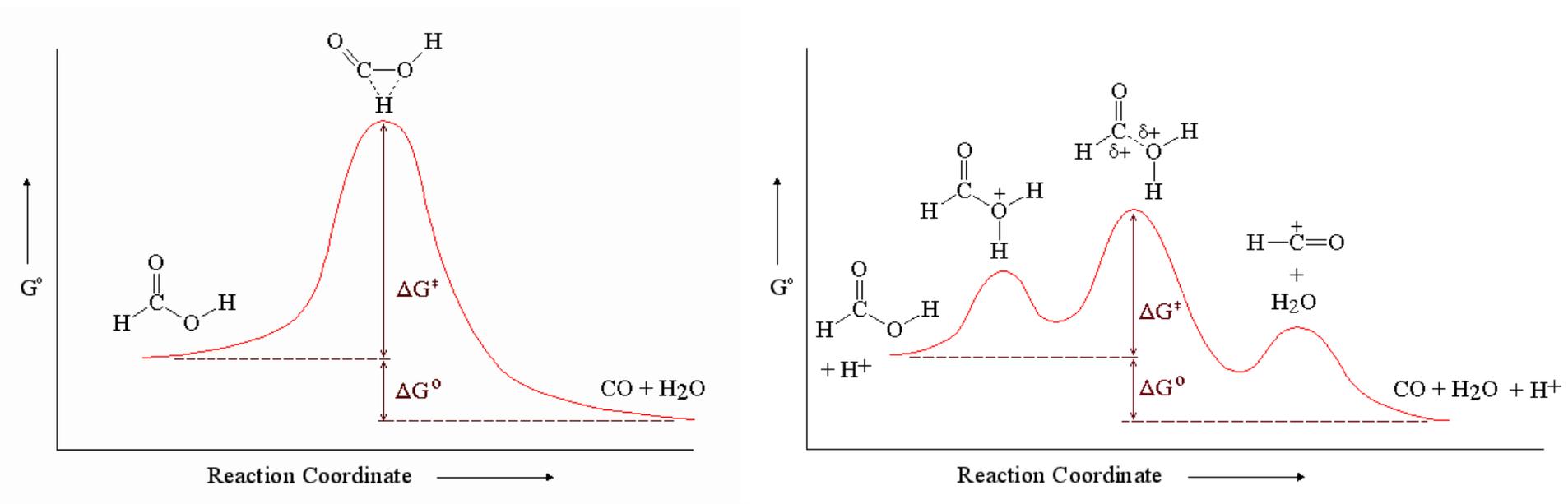
Il catalizzatore

- Il catalizzatore abbassa l'energia di attivazione di una reazione consentendo la formazione degli stessi prodotti, ma seguendo un percorso di reazione con un più basso valore di Energia di attivazione



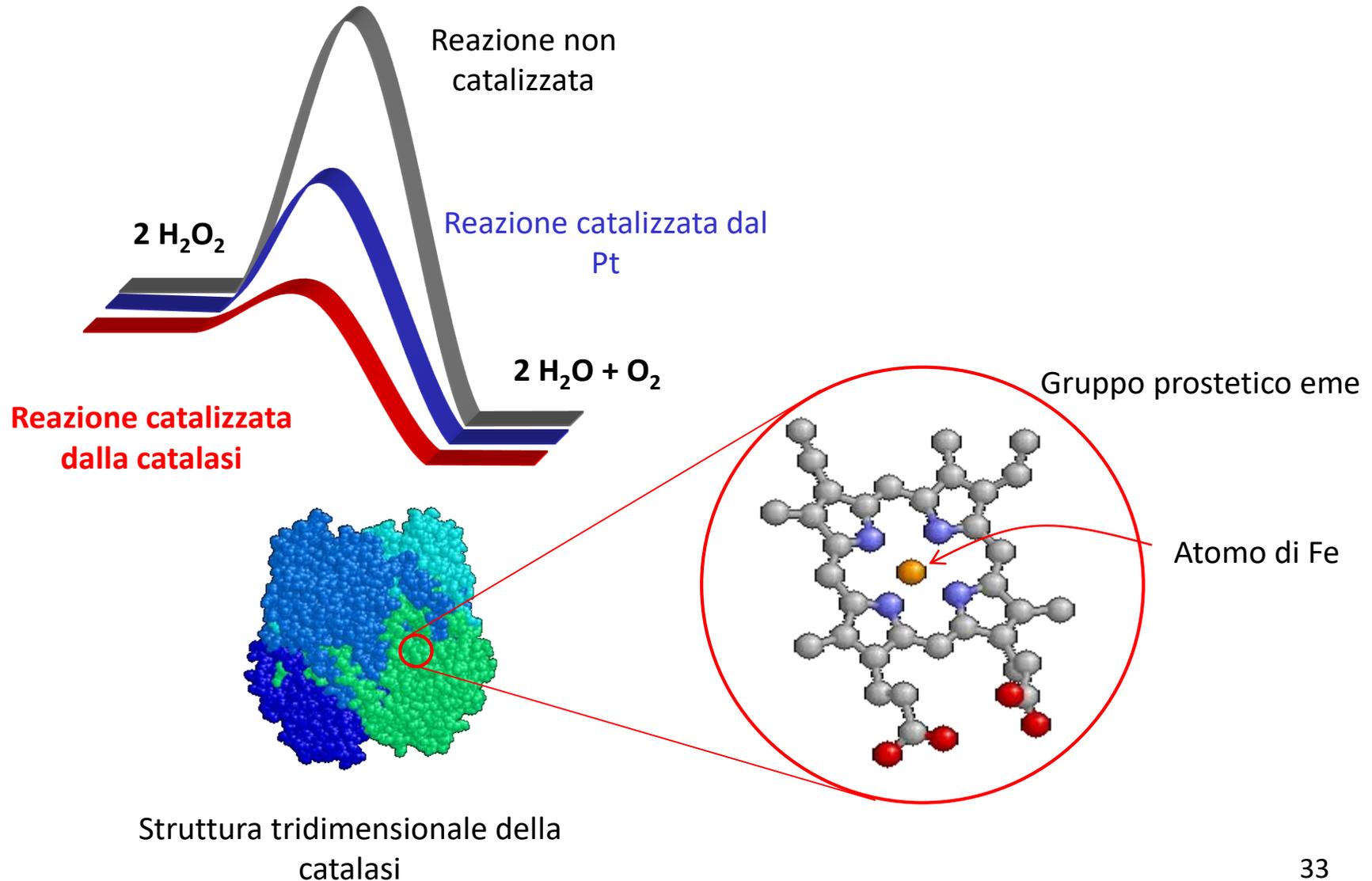
L'affermazione abbassare l'energia di attivazione è semplicistica. Quello che accade in realtà, è che il **catalizzatore fornisce un "via alternativa"** al cammino di reazione.

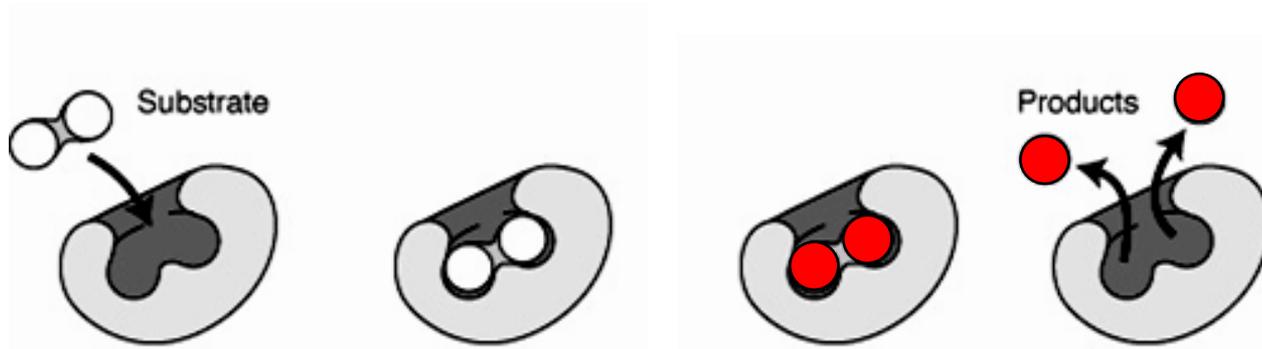
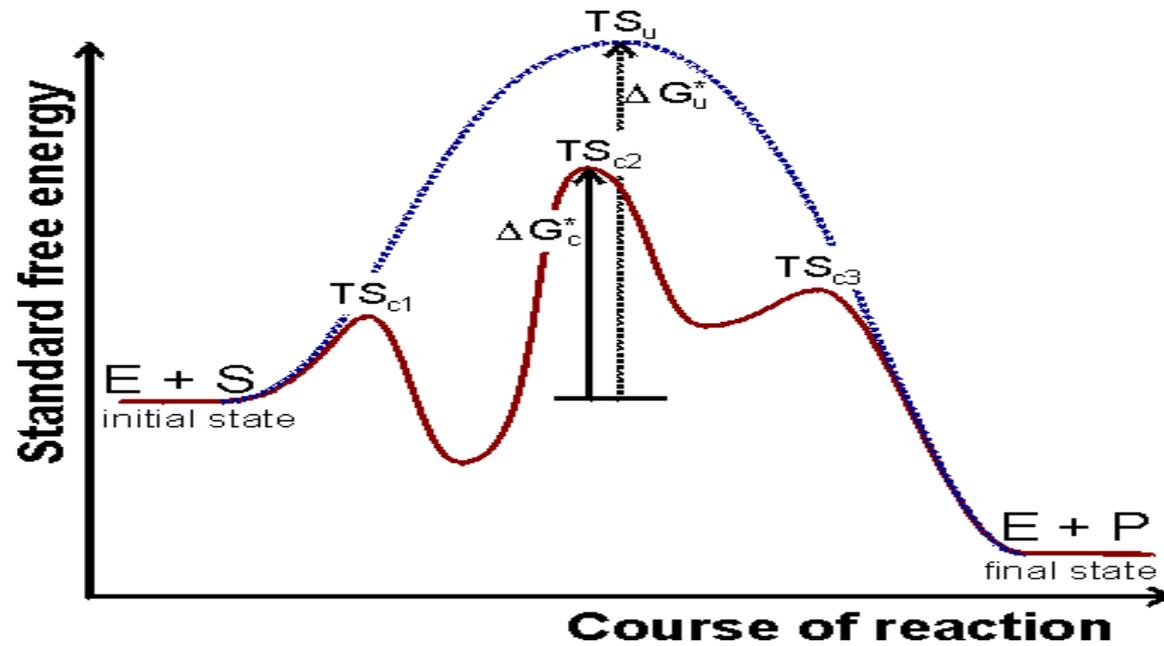
Conversione dell'acido formico in monossido di carbonio ed acqua



Reazione in ambiente acido

Gli enzimi sono catalizzatori biologici estremamente efficienti





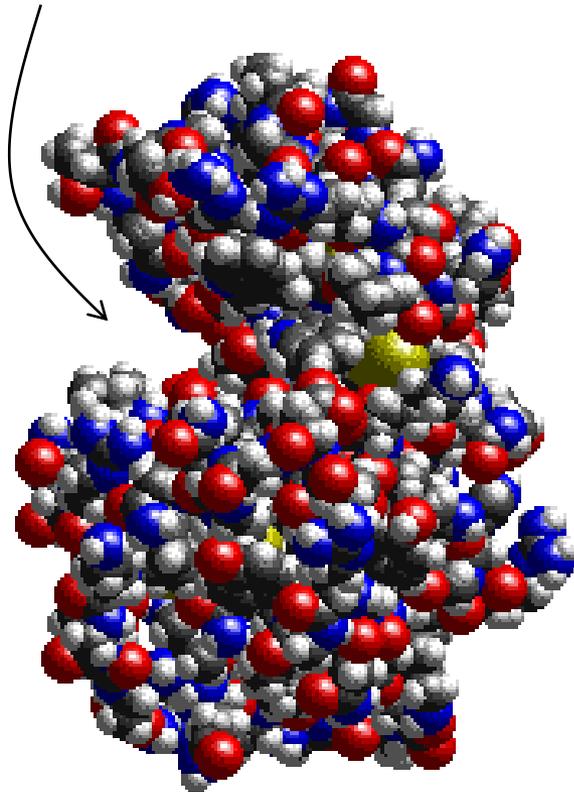
Enzima
libero

Complesso
enzima-substrato

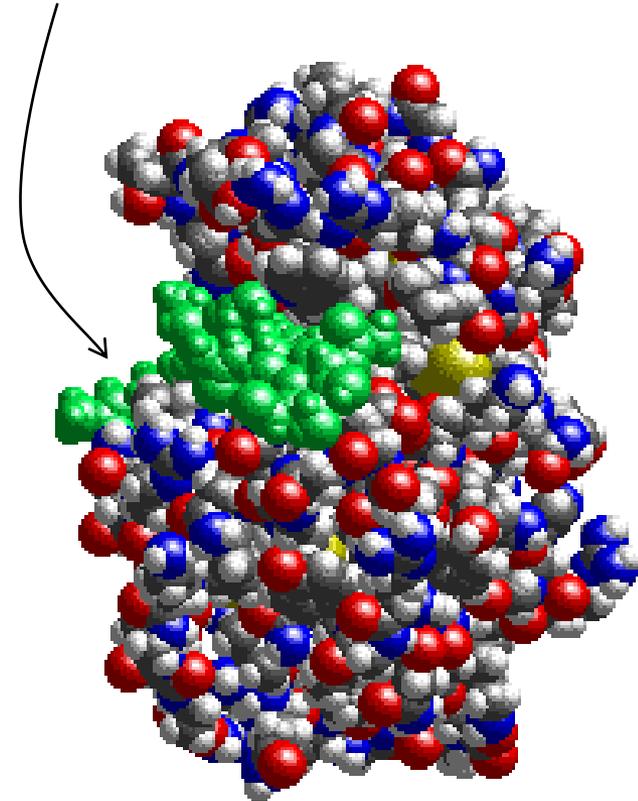
Complesso
enzima-prodotto

Enzima
libero

Sito attivo vuoto
dell'enzima



Substrato
nel sito attivo



La straordinaria complementarietà del sito attivo di un enzima al suo substrato lo rende un catalizzatore estremamente efficiente e specifico

Conclusioni

- L'equazione della velocità è ottenuta sperimentalmente e non necessariamente correlata alla equazione chimica
- Essa varia con la temperatura ed il tipo di reazione.
- I catalizzatori modificano il meccanismo di reazione, ed abbassano l'energia di attivazione