

CINETICA CHIMICA

Studio della velocità di trasformazione della materia

| | |
|---------------------------------------|--|
| Reazioni velocissime < 10^{-8} s | H ⁺ + OH ⁻ (acido/base) Esplosioni (TNT, KClO ₄ , etc..) |
|---------------------------------------|--|

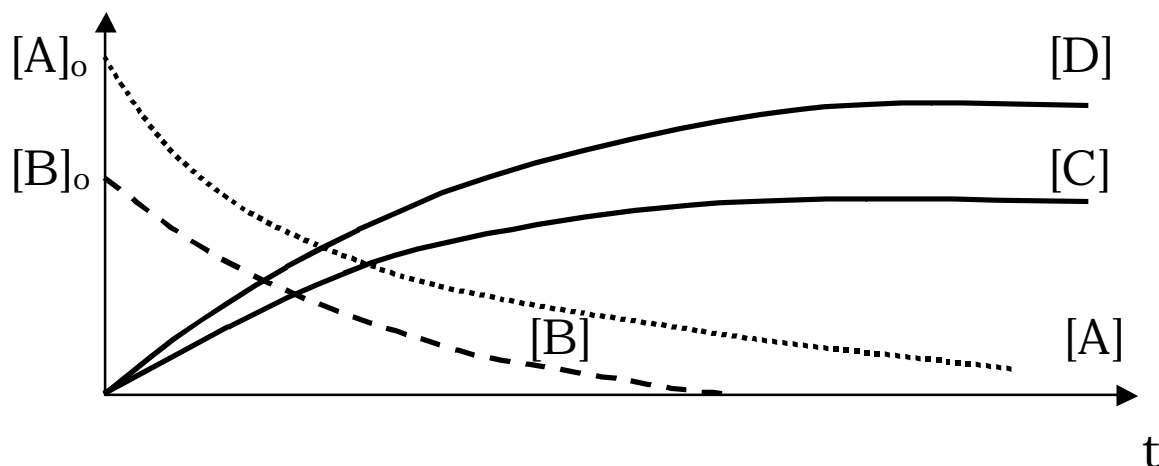
| | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| Reazioni veloci 10^{-3} s | Reazioni tra ioni in soluzione |
|--------------------------------|--------------------------------|

| | |
|---|------------------------------------|
| Reazioni a velocità intermedia $10^1 - 10^3$ s | Reazioni organiche in soluzione |
|---|------------------------------------|

| | |
|----------------------------|---------------|
| Reazioni lente 10^6 s | Fermentazioni |
|----------------------------|---------------|

| | |
|-----------------------------------|---|
| Reazioni lentissime > 10^8 s | Ossidazione aerobica di carbone, legna, etc. |
|-----------------------------------|---|

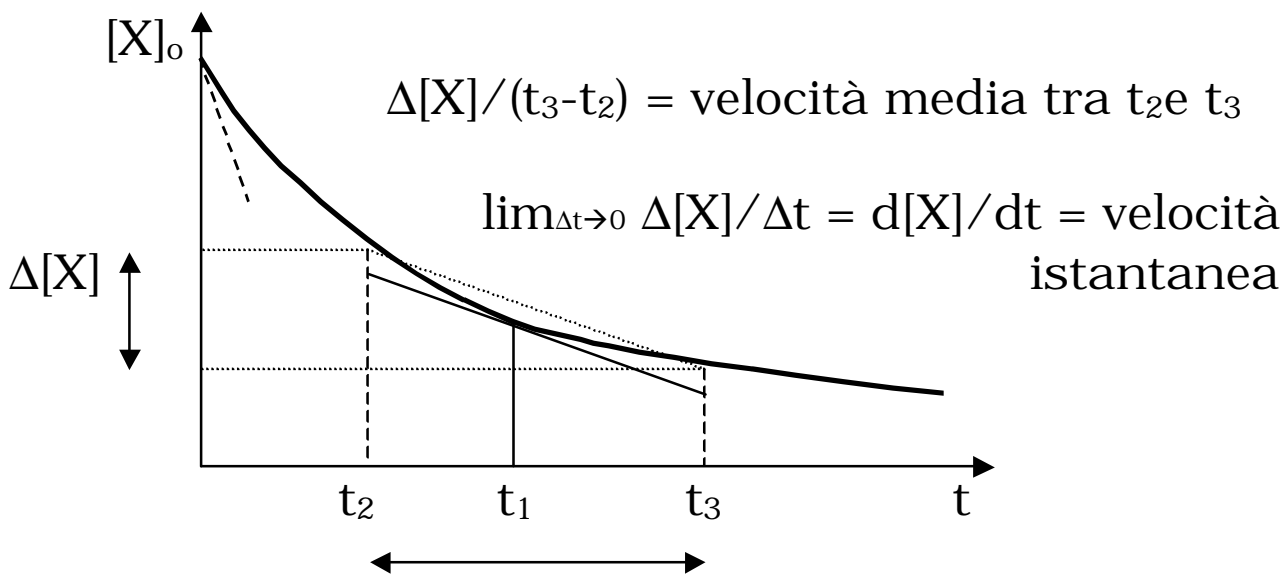
Reazione Chimica $a A + b B \rightarrow c C + d D$



velocità di reazione = velocità di **scomparsa** di A o B
 = velocità di **comparsa** di C o D

$$v = -1/a \frac{d[A]}{dt} = -1/b \frac{d[B]}{dt} = 1/c \frac{d[C]}{dt} = 1/d \frac{d[D]}{dt}$$

$$[v_{\text{reazione}}] = [\text{moli l}^{-1} \text{ s}^{-1}]$$

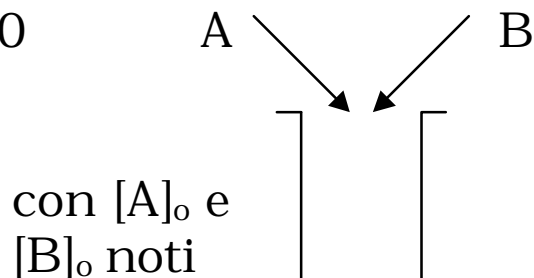


$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} (\Delta[X]/\Delta t)_{t=0} = (d[X]/dt)_{t=0} = \text{velocità iniziale}$$

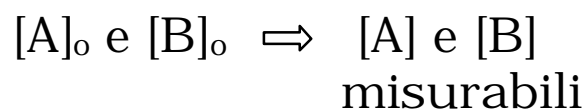
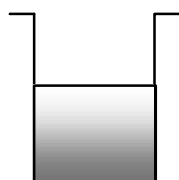
Come si misura la velocità di reazione ?

Bisogna misurare $[X]$ al variare del tempo

$t = 0$



$t > 0$

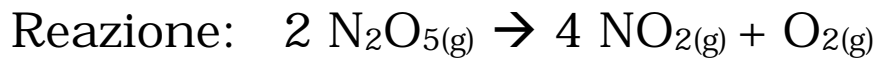


in situ (metodi **fisici**)
in tempo reale

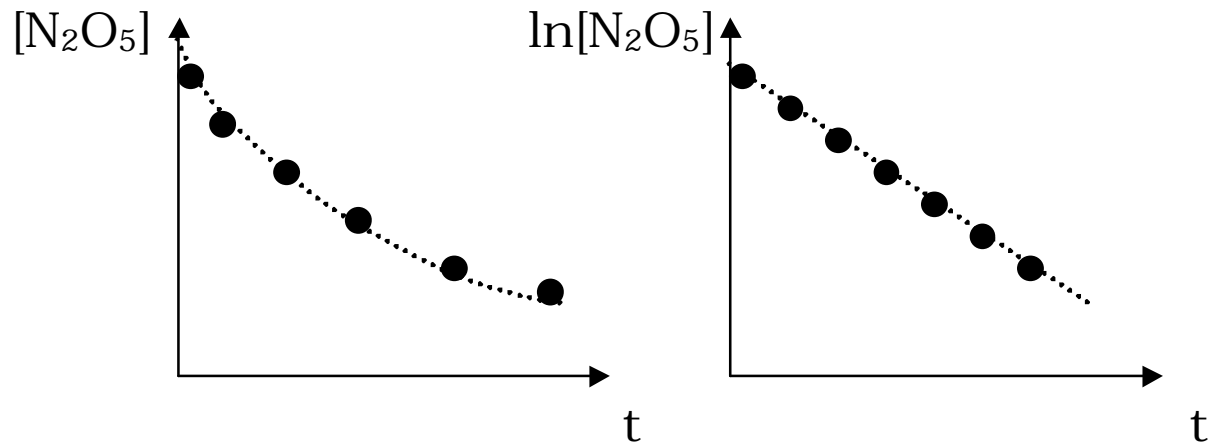
prelievo
(quenching)

Metodi di
analisi **chimica**

- Colore
- Rotazione luce polarizzata
- Indice di rifrazione
- Spettri di assorbimento
- Metodi elettrici (potenziale elettrochimico, conducibilità)
- Conduttività termica
- Viscosità
- Calore di reazione
- Punti di gelo
- Spettrometria di massa



Sperimentalmente: $v = k [\text{N}_2\text{O}_5]^x$ Quant'è x ?



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

$$y = a + bx \quad \rightarrow \quad \ln [A]/[A]_0 = -kt$$

ovvero : $[A] = [A]_0 e^{-kt}$ variazione esponenziale

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} [A] (-k) e^{-kt} = k' [A] \quad \text{I ordine}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln [A]_0/[A] ;$$

$$\text{per } [A] = \frac{1}{2}[A]_0$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln [A]_0/\frac{1}{2}[A]_0 = \ln 2/k = 0.69/k$$

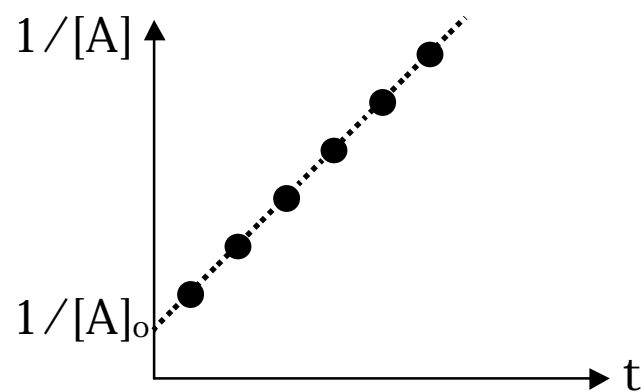
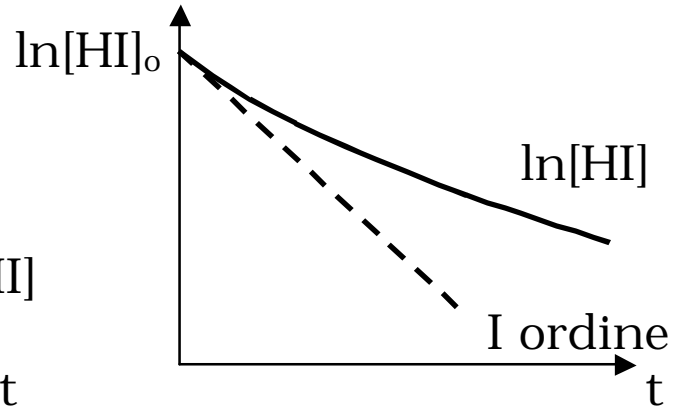
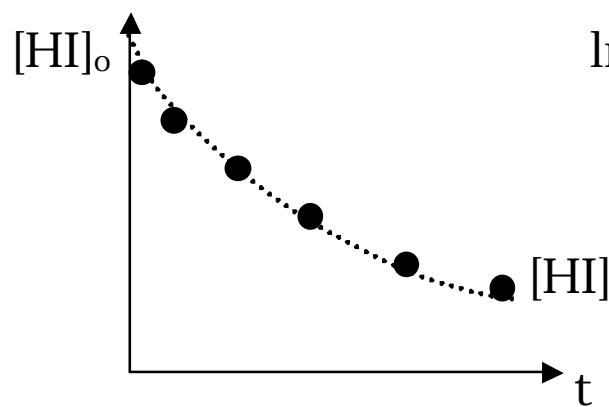
$t_{1/2}$ = tempo di dimezzamento: tempo occorrente perché la concentrazione della sostanza A, $[A]$, scenda a metà del valore iniziale $[A]_0$

Per reazioni del I ordine:

$$t_{1/2} = 0.69/k, \text{ indipendente da } [A]_0$$



Sperimentalmente: $v = k [\text{HI}]^x$ Quant'è x ?



$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

$$y = a + bx$$

$$[\text{A}] = 1/[1/[\text{A}]_0 + kt] = [\text{A}]_0/[kt[\text{A}]_0 + 1] \approx 1/kt$$

più 'lenta' di e^{-kt}

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{A}]}{dt} = \dots = k''[\text{A}]^2$$

II ordine

$$t = 1/k (1/[\text{A}] - 1/[\text{A}]_0)$$

per $[\text{A}] = \frac{1}{2}[\text{A}]_0$

$$t_{1/2} = 1/k (2/[\text{A}]_0 - 1/[\text{A}]_0) = (k[\text{A}]_0)^{-1} \quad \text{dipende da } [\text{A}]_0$$

EQUAZIONE di VELOCITA' o LEGGE CINETICA

Equazione che esprime una *velocità di reazione istantanea* in termini delle concentrazioni delle sostanze presenti:

$$v = v([A], [B], [C], \dots)$$

spesso $v = k[A]^x[B]^y[C]^z \dots$ con $k =$ costante di velocità

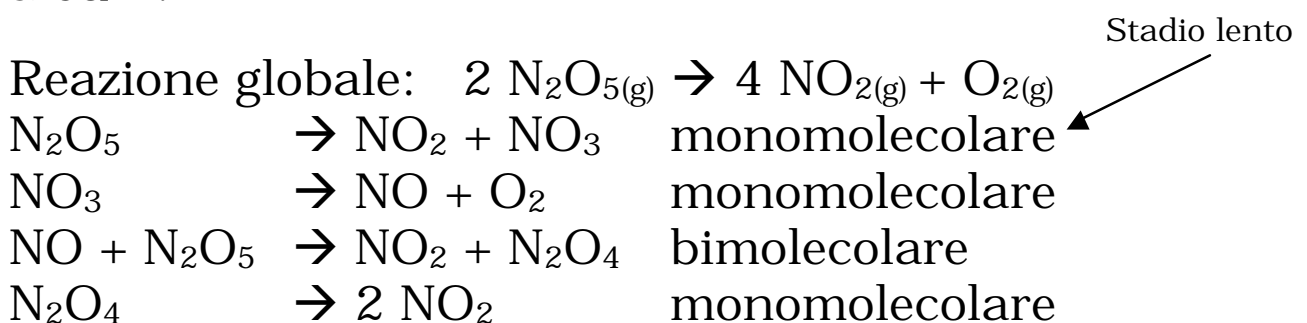
x, y, z non necessariamente uguali a a, b e c
(coefficienti stechiometrici di reazione)

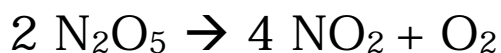
$x + y + z + \dots$ ORDINE di reazione

Meccanismo di reazione: sequenza di reazioni elementari (Atti Molecolari, Stadi) che descrivono la reazione globale (somma dei diversi stadi) e la successione degli eventi.

La **molecolarità** di un atto elementare si riferisce al numero di entità (ioni, atomi, molecole) che reagiscono in un determinato stadio. *Non ha senso parlare di molecolarità di reazione.*

Una legge cinetica **suggerisce**, ma non **prova**, un meccanismo di reazione, anche se può escluderne alcuni.





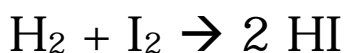
$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$



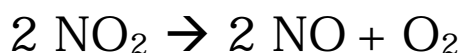
$$v = k [\text{N}_2\text{O}]$$



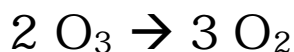
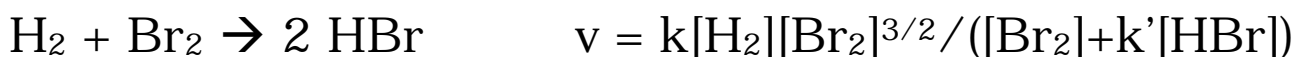
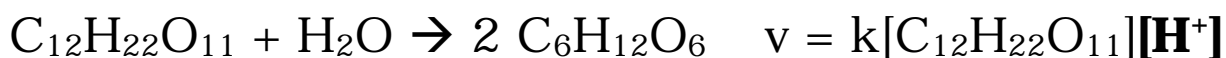
$$v = k [\text{HI}]^2$$



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



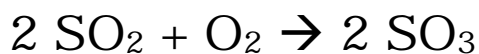
$$v = k [\text{NO}_2]$$



$$v = k [\text{O}_3]^2/[\text{O}_2]$$



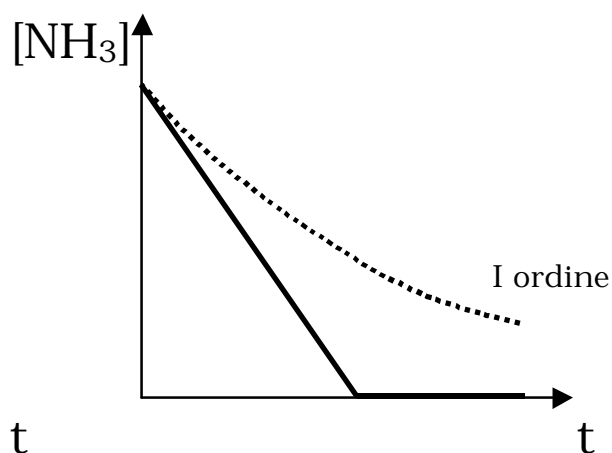
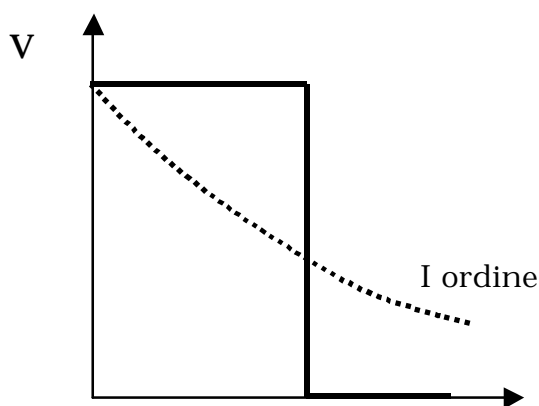
$$v = k [\text{NO}_2]$$



$$v = k [\text{SO}_2]/[\text{SO}_3]^{1/2}$$



$$v = k \quad \text{ordine zero}$$



Sintesi di HX a partire da H₂ e X₂: **H₂ + X₂ → 2 HX**

$$\mathbf{X = Cl} \quad v = k_1 \mathbf{I} [\text{H}_2][\text{Cl}_2] / \{k_2[\text{Cl}_2] + [\mathbf{O}_2]([\text{H}_2] + k_3[\text{Cl}_2])\}$$

con **I** = intensità della luce

in assenza di O₂, $v = k' \mathbf{I} [\text{H}_2]$

stadio lento: rottura omolitica di H-H: $\text{H}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{H}\cdot$

$$\mathbf{X = Br} \quad v = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2} / ([\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}])$$

→ meccanismo complesso..

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

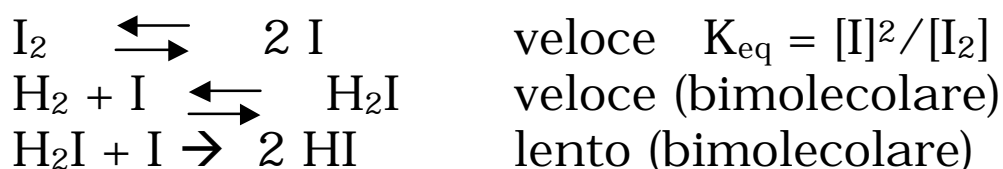
➤ meccanismo bimolecolare semplice

➤ meccanismo di Semenov e Eyring:



$$v = k'[\text{H}_2][\text{I}]^2 = k' K_{\text{eq}} [\text{H}_2][\text{I}_2] \quad k' K_{\text{eq}} = k$$

➤ meccanismo di Sullivan:



Sperimentalmente: $d[\text{HI}]/dt \propto [\text{I}]^2$ (hv su I₂)

Per una reazione elementare:



Se è elementare anche la reazione inversa:



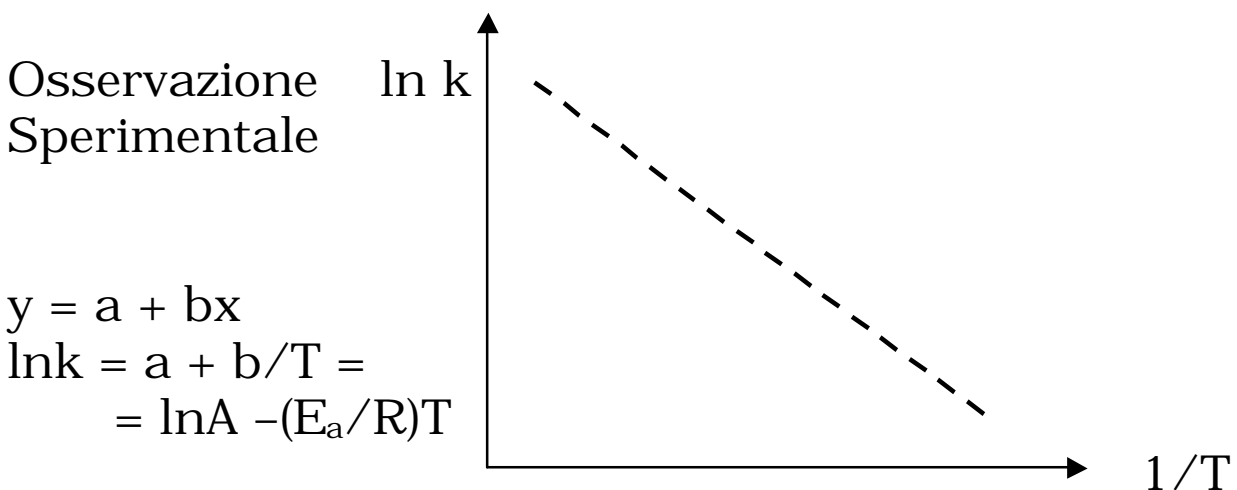
Quanto $v_1 = v_2$ ho equilibrio DINAMICO:

$$K_{eq} = [C][D] / [A][B] = k_1/k_2$$

Legge di Guldberg - Waage per sistemi in equilibrio, reversibili tra di loro: dalla cinetica alla termodinamica

Dipendenza della $v_{reazione}$ dalla temperatura:

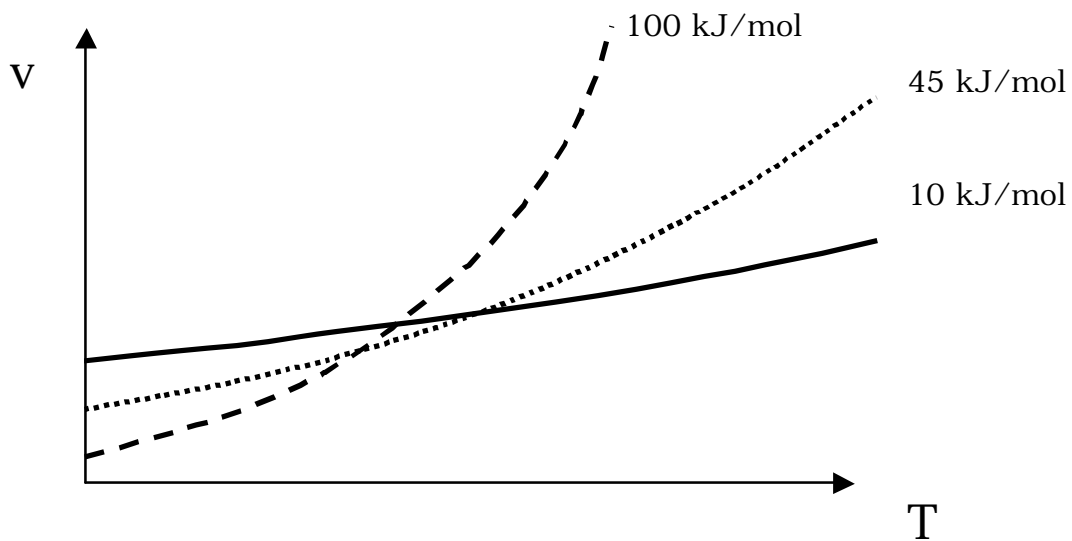
1. Normalmente, un innalzamento della T comporta reazioni più veloci
2. Un aumento di 10°C (in prossimità di T ambiente) aumenta la k di velocità di un fattore tra 1.5 e 4 (normalmente vicino a 2)



$k = A \exp(-E_a/RT)$ **equazione di Arrhenius**

A = fattore preesponenziale; E_a = energia di attivazione

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad \text{equazione di Arrhenius}$$



Alte energie di attivazione comportano un grosso cambiamento della costante di velocità con la T!

Per due temperature differenti, T_1 e T_2 :

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a/RT_2$$

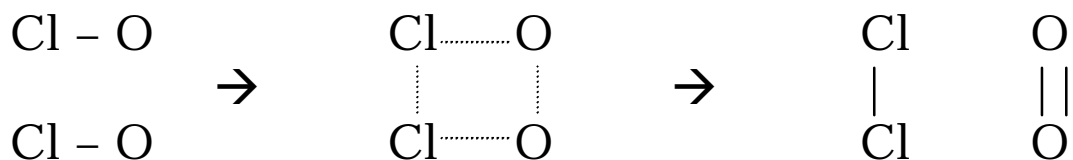
se A ed E_a non dipendono da T ,

$$\ln(k_1/k_2) = -E_a/R (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$k_1/k_2 = 2, T_2 = 300 \text{ K e } T_1 = 310 \text{ K}$$

$$\ln 2 = -E_a/8.31 (1/310 - 1/300) \rightarrow E_a = 54 \text{ kJ/mole}$$

COMPLESSO ATTIVATO

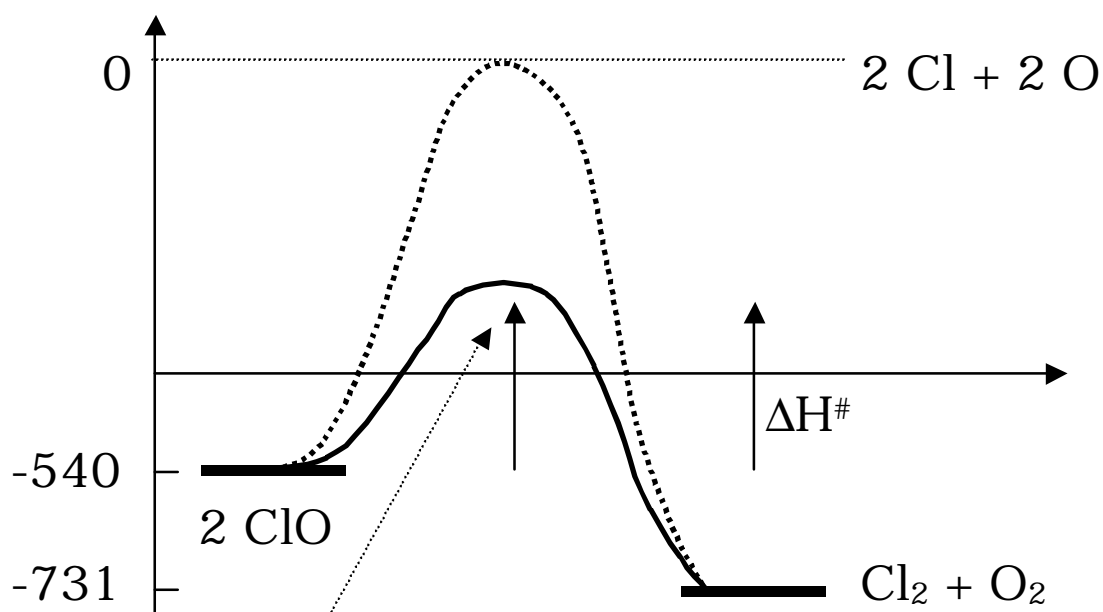


$$-(270 \times 2) = -540$$

$$-540 + \Delta H^\ddagger$$

$$-494 - 239 = -731$$

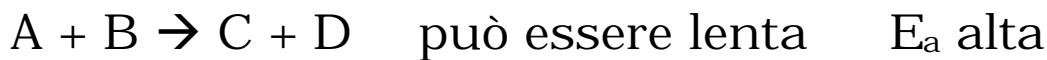
| | | |
|--------------------|-------|-------------|
| Energie di legame: | Cl-O | 270 kJ/mole |
| | O=O | 494 |
| | Cl-Cl | 239 |



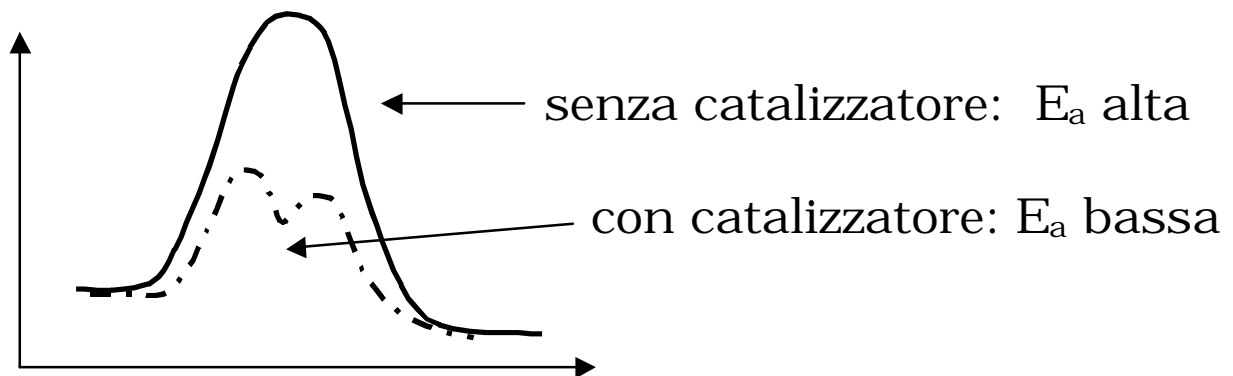
Stato di transizione, che può evolvere sia verso i reagenti, che verso i prodotti

CATALIZZATORE:

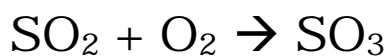
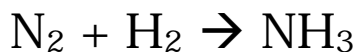
- *sostanza che causa un aumento della velocità di una reazione, intervenendo in essa ma senza venirsene consumata.*
- *Non modifica la K_{eq} , ma cambia le velocità permettendo 'percorsi alternativi' ed abbassando l'energia di attivazione.*



Se aggiungo **E**:



Esempi:



Fermentazioni

Reazioni in vivo

MnO_2

Fe , processo Haber

Br_2

V_2O_5

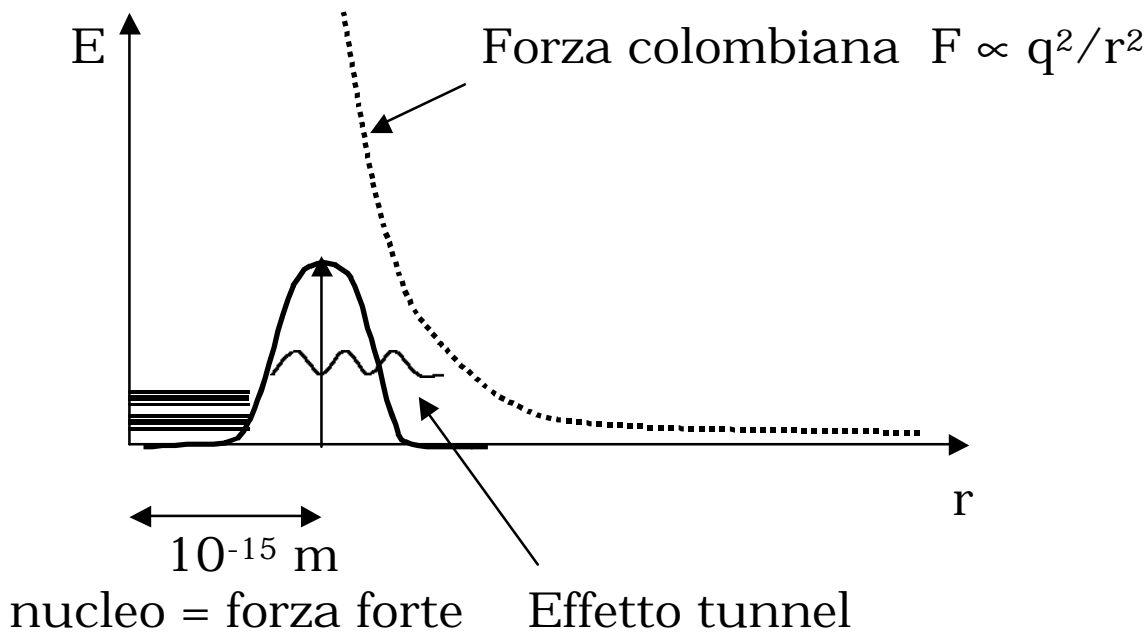
Pt , processo Ostwald

H^+ , enzimi, metalli

proteine (biocatalizzatori)

RADIOATTIVITA' e CHIMICA NUCLEARE

- 1896, Becquerel e Curie: scoperta di radiazioni invisibili, ma rivelabili da una lastra fotografica
- 1909, Rutherford e Roys: scoperta che le particelle α sono nuclei di elio: He^{2+}



Un nucleo si trasforma in un altro:
trasmutazione degli elementi.

$$\text{Attività} = A = -dN/dt = \lambda N \quad N = N_0 e^{-\lambda t};$$

λ = costante di decadimento (s^{-1})

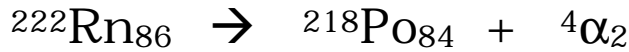
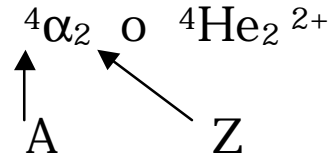
Legge cinetica del I ordine (λ indipendente da T, P,..)

$t_{1/2} = 0.693/\lambda$ tempo di dimezzamento

$\tau = 1/\lambda$ vita media

Radiazioni emesse dai nuclei

➤ Particelle α = nuclei di elio:

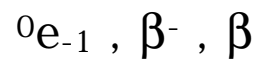


nuclide padre \rightarrow nuclide figlio + α



Deviate da un campo elettrico; non penetranti;
pericolose; $v < 0.1 \text{ c}$; $E_K = 4 - 10 \text{ MeV}$

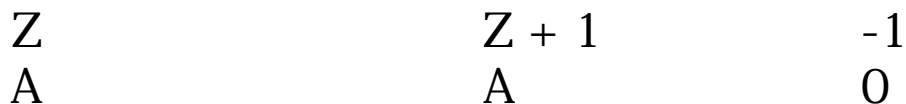
➤ Particelle β = elettroni e^- :



lascia il nucleo

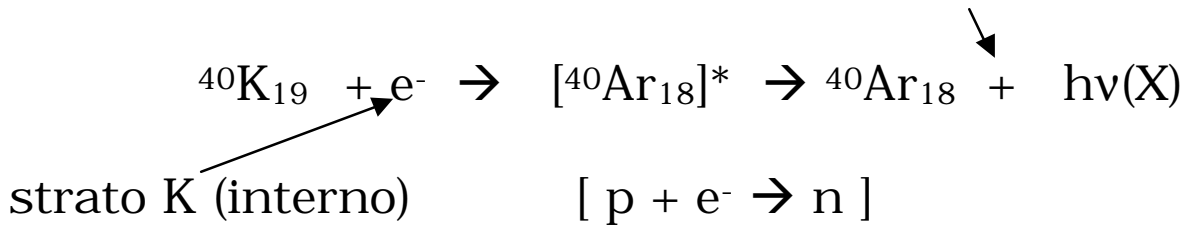


nuclide padre \rightarrow nuclide figlio + β



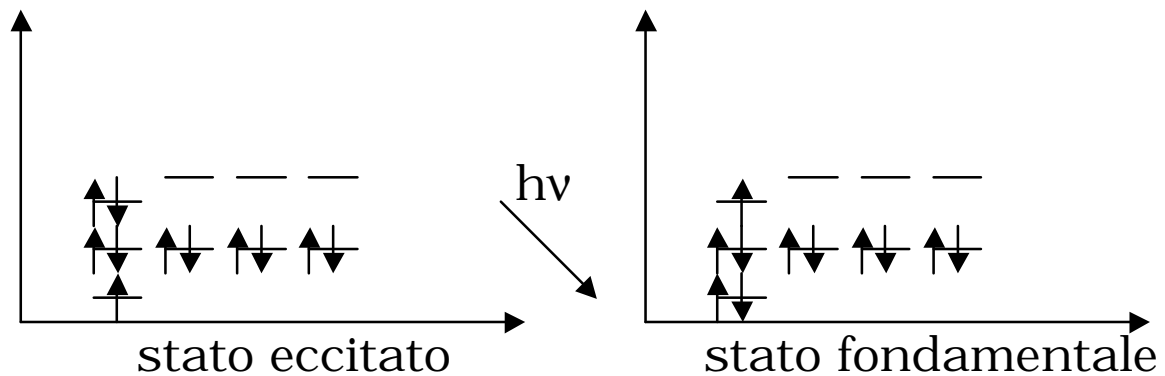
Deviate da un campo elettrico; moderatamente
penetranti; pericolose; $v < 0.9 \text{ c}$; $E_K = 0.01 - 2 \text{ MeV}$

➤ Cattura elettronica: → raggi X ('Cattura K')

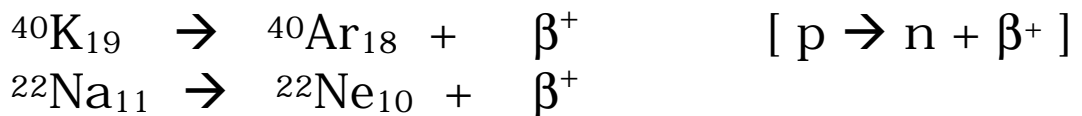


nuclide padre + e⁻ → nuclide figlio

| | | |
|---|----|-------|
| Z | -1 | Z - 1 |
| A | 0 | A |



➤ Particelle β⁺ = positroni : ${}^0\beta_1^+$

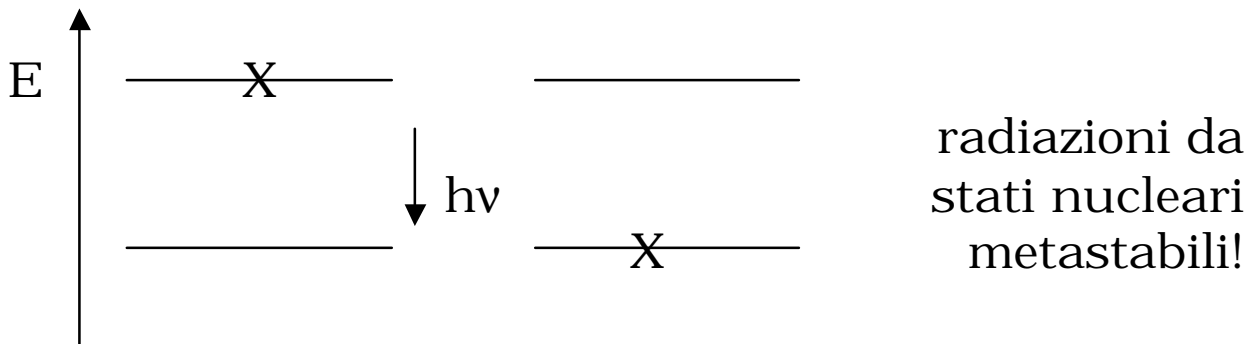


nuclide padre → nuclide figlio + β⁺

| | | |
|---|-------|----|
| Z | Z - 1 | +1 |
| A | A | 0 |

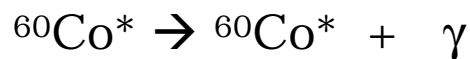
Deviate da un campo elettrico; moderatamente penetranti; pericolose; v < 0.9 c; E_K = 0.01 - 2 MeV

➤ Radiazioni gamma (γ) elettromagnetiche!



λ normalmente $\approx 10^{11} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$

λ per stati metastabili $\approx 10^6 \text{ s}^{-1}$



Z ed A *non cambiano*; $v = c$; molto penetranti.

➤ Protoni : ${}^1_1\text{p}_1$ ${}^{53}_{27}\text{Co} \rightarrow {}^{52}_{26}\text{Fe} + \text{p}$

nuclide padre \rightarrow nuclide figlio + p^+

Z Z - 1 + 1

A A - 1 + 1

Deviate da un campo elettrico; moderatamente penetranti; $v < 0.1 c$

Neutroni : ${}^1_0\text{n}_0$ ${}^{137}_{53}\text{I} \rightarrow {}^{136}_{53}\text{I} + \text{n}$

nuclide padre \rightarrow nuclide figlio + n

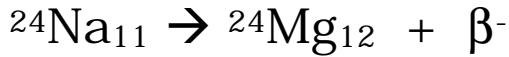
Z Z 0

A A - 1 + 1

Non deviate da un campo elettrico;
molto penetranti; $v < 0.1 c$

Previsione del tipo di disintegrazione

Se i neutroni sono di più di quelli richiesti dalla 'banda di stabilità': decadimento β^- [$n \rightarrow p + e^-$]

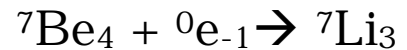


Se i neutroni sono di meno di quelli richiesti dalla 'banda di stabilità':

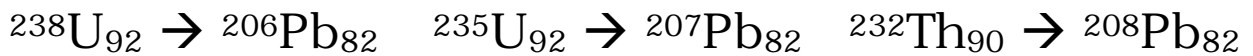
decadimento β^+ [$p \rightarrow n + \beta^+$] ${}^{29}\text{P}_{15} \rightarrow {}^{29}\text{Si}_{14} + \beta^+$

oppure

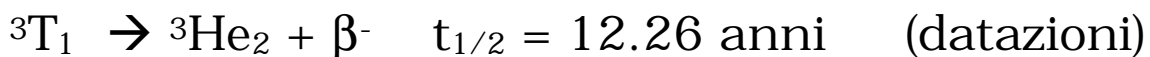
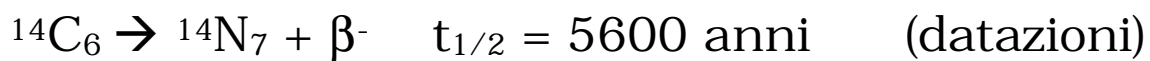
cattura K



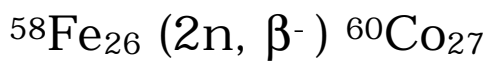
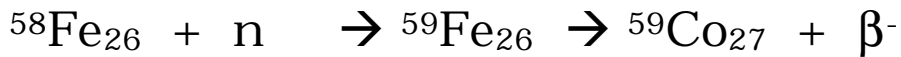
Serie radioattive naturali:



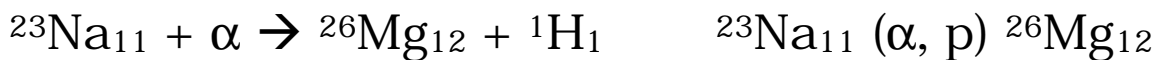
Reazioni nucleari nella atmosfera e biosfera:



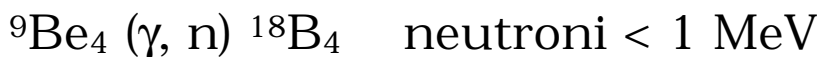
Nucleosintesi:



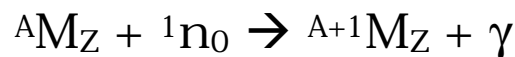
E (particelle in ingresso, particelle in uscita) E'



Produzione di neutroni:



Reazione (n,g) per la formazione di elem. Transuranici



Reazioni di spallazione o competitive:

