

TERMODINAMICA

Studio dell'accumulo e della distribuzione dell'energia nei sistemi,
del trasferimento di energia tra sistemi e della loro
tendenza verso l'EQUILIBRIO



spontaneità ed equilibrio nelle reazioni chimiche

AVVISO

Presentazione dei piani di studio

1° finestra: dal 12 novembre 2018 al 28 novembre 2018

Per i 16 CFU a scelta dello studente:

- Se scelti 3 insegnamenti tra quelli proposti dal nostro CdS – pre-approvato
- Se esterni → in commissione – attendere approvazione
- Se 2 insegnamenti ns + 4 CFU nella tesi → in commissione – attendere approvazione

**misura della velocità
di reazione**

**determinazione della
legge di velocità**

CINETICA

Studio della velocità delle trasformazioni chimiche

**individuazione
del meccanismo di
reazione**

**coordinata di
reazione e stato
attivato**

catalisi

ENERGIA LIBERA ED EQUILIBRIO

ENERGIA LIBERA DI GIBBS E DI HELMHOLTZ

$$G = H - TS \quad \text{Gibbs}$$

$$A = E - TS \quad \text{Helmholtz}$$

H, E, T e S sono funzioni di stato \Rightarrow G e A sono funzioni di stato.

Diverse formulazioni delle **equazioni fondamentali della termodinamica**
(per sistemi a composizione costante, processi reversibili, solo W espansione):

$$dE = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$



$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$dA = dE - TdS - SdT$$

$$dA = -PdV - SdT$$

VARIAZIONI DI ENERGIA LIBERA DI GIBBS

ΔG non dipende dal cammino lungo il quale viene effettuata la trasformazione (G è una variabile di stato) $\Rightarrow \Delta G$ è uguale alla differenza tra G dello stato finale e G dello stato iniziale del sistema.

Trasformazioni di fase

(per una sostanza pura: fase = stato fisico o di aggregazione)

$$\Delta G_{\text{fase}} = G_{\beta} - G_{\alpha}$$

Miscelamento di due sostanze:

$$\Delta G_{\text{mesc}} = G_{AB} - (G_A + G_B)$$

Reazione chimica:

$$\Delta G_r = \sum v_i G_i(\text{prod}) - \sum v_i G_i(\text{reag})$$

v_i = coefficiente stechiometrico di ciascun componente
 G_i = energie libere molari dei composti puri

Dipendenza dei ΔG dalla temperatura

$$\text{Da: } [\partial(G/T)/\partial T]_p = -H/T^2 \quad \Rightarrow \quad [\partial(\Delta G/T)/\partial T]_p = -\Delta H/T^2$$

$$d(\Delta G/T)_p = -(\Delta H/T^2) dT$$

CRITERIO DI SPONTANEITÀ IN TERMINI DI ENERGIA LIBERA

Criterio di spontaneità
basato sull'entropia (2^a legge): $dS_s \geq dQ_{rev}/T$

$> dQ_{rev}/T$ irreversibile
 $= dQ_{rev}/T$ equilibrio

Criterio di spontaneità
basato sull'energia libera: $(dS_s - dQ_{rev}/T) \geq 0$

$$\mathbf{P = cost} : dQ_p = dH$$

$$(dS_s - dH/T)_p \geq 0$$

$$(dH - TdS_s)_p \leq 0$$

$$\mathbf{T = cost} : dG = dH - TdS$$

$$\mathbf{(dG)_{T,P} \leq 0}$$

Qualsiasi processo avvenga a T e P costanti si svolge spontaneamente nel senso che corrisponde ad una diminuzione di G del sistema ($dG < 0$) e raggiunge l'equilibrio quando essa è minima ($dG = 0$).

Vengono stabiliti la direzione di evoluzione spontanea e le condizioni di equilibrio in termini delle proprietà del solo sistema, nelle usuali condizioni di laboratorio (T e P costanti).

CRITERIO DI SPONTANEITÀ IN TERMINI DI ENERGIA LIBERA

Interpretazione microscopica

Variazioni di energia libera in un processo: $(\Delta G)_{T,P} = (\Delta H - T \Delta S)_{T,P} \leq 0$

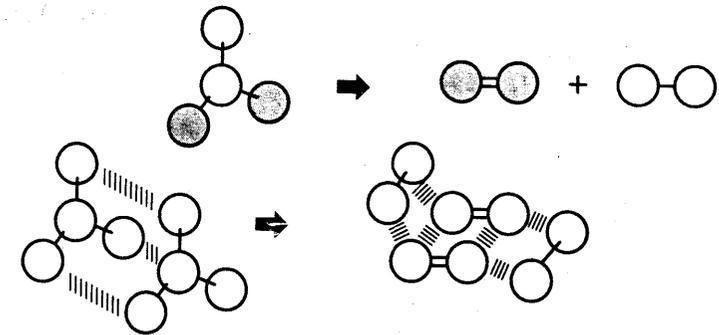
$\Delta G < 0$:

- processi esotermici: $\Delta H < 0$

Guadagno di energia per formazione di:

legami più stabili

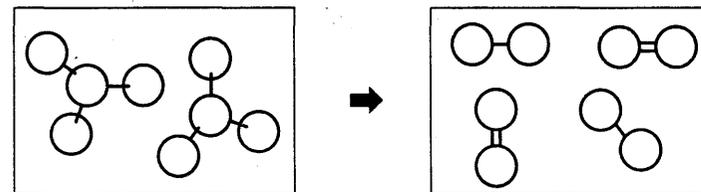
interazioni più forti



- processi con aumento di entropia: $\Delta S > 0$

Aumento di dispersione termica

Aumento di dispersione spaziale



$\Delta G = 0$:

I contributi di ΔH e ΔS si equivalgono e il processo si arresta, avendo perso ogni forza traente.



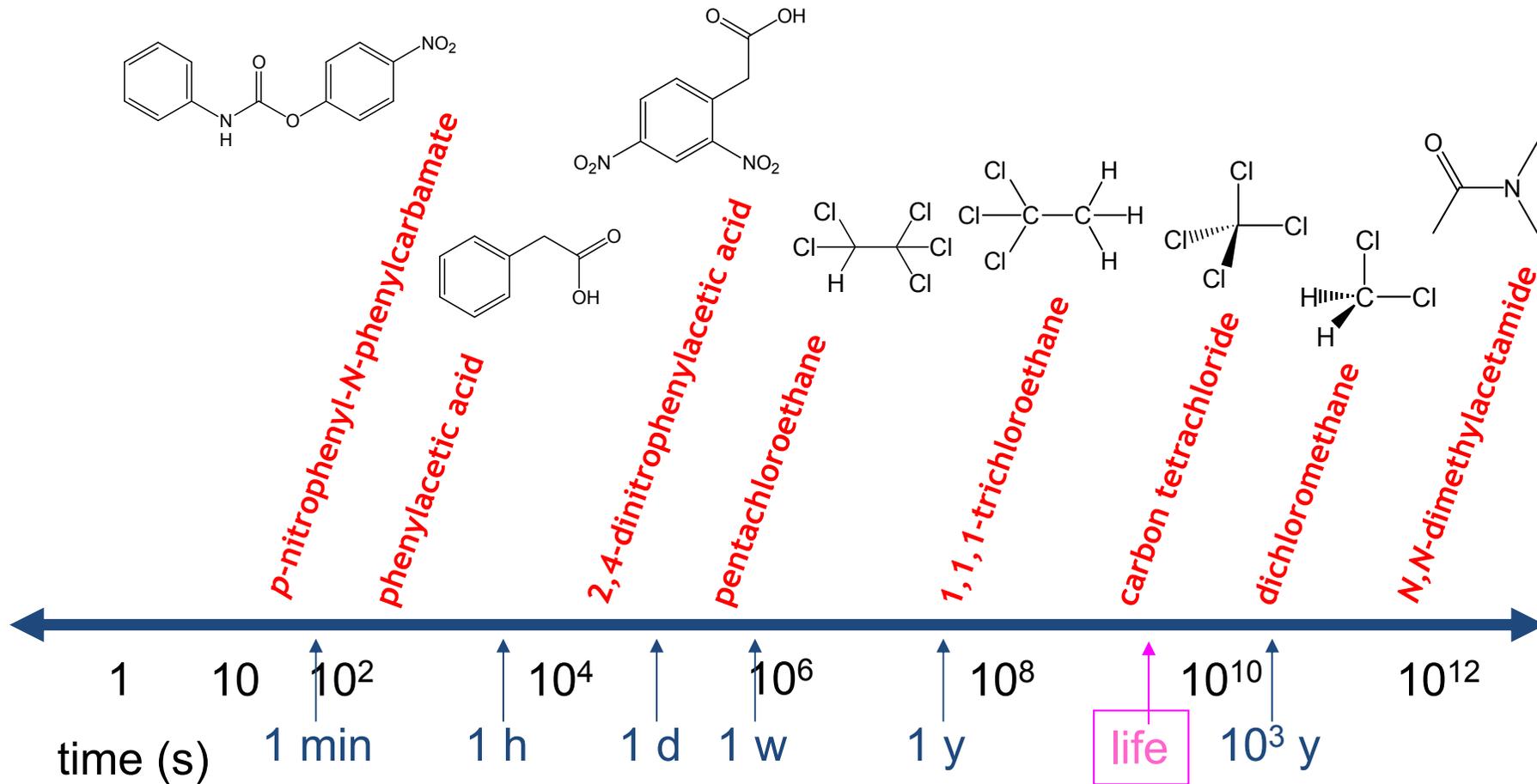
Kinetics



- how fast?
 - central question to environmental fate and transport prediction
- what mechanism?
 - understanding for designing remediation techniques
- effect of solution chemistry?
 - what aspects of solution chemistry affect rates?
- effect of temperature?
 - key variable in predicting fate and transport

Kinetics

Kinetics - time scales



Termodinamica: una reazione procede in modo spontaneo se, a T e P costanti, c'è una diminuzione di energia libera.

Cinetica: i processi possono avvenire con velocità tra loro molto diverse; un processo spontaneo non necessariamente avviene con velocità misurabili.

es.: Reazione di ossidazione di saccarosio in contatto con aria (T_{amb} , P_{amb}):



Termodinamica: $\Delta G^\circ = -5693 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow$ il processo è spontaneo

Esperimento: lo zucchero, lasciato all'aria, non si incendia.

es.: Idrolisi di carboidrati, proteine e acidi nucleici, presenti nel corpo, in zuccheri, amminoacidi e nucleotidi.

Termodinamica: $\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$ il processo è spontaneo.

Esperimento: la vita continua, almeno per un certo periodo di tempo.

Reazione nella quale si possono formare più prodotti in competizione:

- prodotto termodinamicamente favorito = quello di minor energia libera;
- prodotto cineticamente favorito = quello che si forma più velocemente.

STUDIO CINETICO

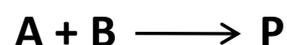
- 1. MISURA DELLA VELOCITÀ DI REAZIONE** = misura della variazione della concentrazione di uno dei composti presenti nella miscela di reazione nel tempo.
- 2. DETERMINAZIONE DELLA LEGGE DI VELOCITÀ** (ordine di reazione e costante di velocità) = ricerca della dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione dei reagenti o dei prodotti.
- 3. INDIVIDUAZIONE DEL MECCANISMO DI REAZIONE** = ipotesi di un meccanismo, somma di una serie di stadi elementari, e sua validazione sperimentale.

1. MISURA DELLA VELOCITÀ DI REAZIONE

Velocità di reazione:

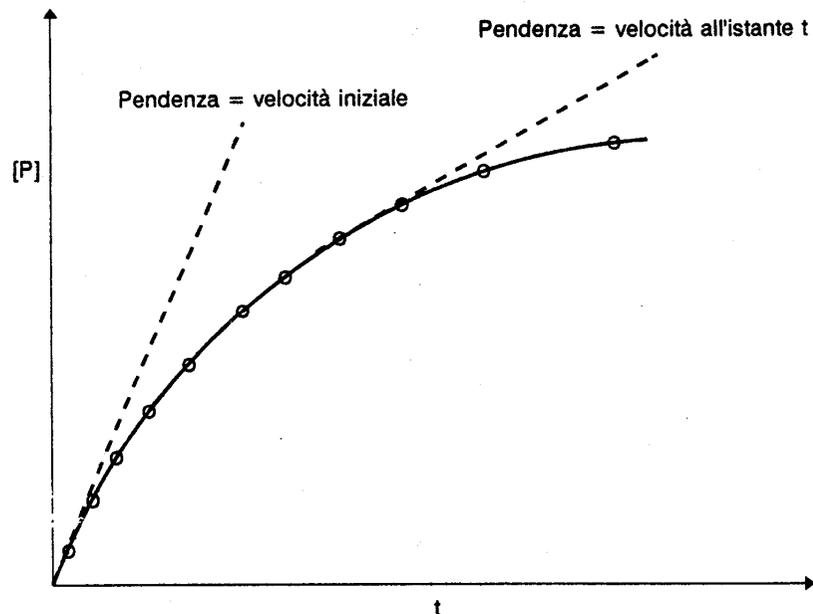
variazione nel tempo della quantità di uno dei composti presenti nella miscela di reazione (espressa come: P in fase gassosa; concentrazione molare, C, in soluzione).

Reazione in soluzione:

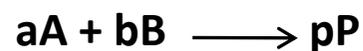


Velocità, riferita alla formazione di P: $r = d[\text{P}]/dt$

[P] = concentrazione di P al tempo t



Generica reazione:



$$r = \frac{1}{p} \frac{d[\text{P}]}{dt} = \\ = - \frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt}$$

Determinazione della velocità di reazione = misura della variazione della concentrazione nel tempo

- ❑ *reazioni lente*: prelievo di campioni a vari tempi; analisi dei campioni tal quali o dopo aver fermato la reazione.
- ❑ *reazioni veloci*: metodi analitici che consentano di effettuare le misure direttamente nel reattore.

Metodi analitici:

- *Metodi chimici* = determinazioni volumetriche o gravimetriche.
 - Consentono la determinazione diretta della concentrazione di uno o più reagenti o prodotti.
 - Spesso richiedono di dover bloccare la reazione (quenching).
- *Metodi fisici* = misura della variazione di una proprietà fisica correlabile alla variazione di C di un reagente o prodotto (in genere una proprietà additiva per la quale esiste una relazione lineare con la concentrazione).

Misure di pressione; metodi ottici; spettrofotometria; spettroscopie di risonanza; metodi elettrochimici; metodi cromatografici; spettrometria di massa.

 - Consentono lo studio di reazioni veloci (registrazione automatica e continua della variazione della proprietà fisica).
 - Limiti di rilevabilità molto inferiore rispetto ai metodi chimici.
 - Non danno direttamente il valore assoluto della concentrazione.

2. DETERMINAZIONE DELLA LEGGE DI VELOCITÀ

Legge di velocità (o equazione cinetica)

Equazione che esprime la dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione dei reagenti o dei prodotti. Deve essere derivata sperimentalmente. Non può essere prevista sulla base della stechiometria della reazione.



$$r = d[P]/dt = k [A]^{n_A} [B]^{n_B}$$

n_A e n_B : ordine di reazione rispetto ai reagenti A e B

$n_{\text{tot}} = n_A + n_B$: ordine totale di reazione

k: costante di velocità

dimensioni (unità di misura) dipendono dalla legge di velocità e dalle unità usate per esprimere la concentrazione.

es.: $n_A = 1$, $n_B = 1$; $n_{\text{tot}} = 2$

legge di velocità: $r = d[P]/dt = k [A][B]$

$r = d[P]/dt$: dimensioni = $C t^{-1}$ \Rightarrow $k[A][B]$: deve avere dimensioni = $C t^{-1}$

Poichè $[A][B]$ ha dimensioni = C^2 \Rightarrow k deve avere dimensioni = $C^{-1} t^{-1}$

Equazioni cinetiche:

Reazioni del primo ordine

Se la reazione: $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{P}$

può essere descritta con una equazione del tipo:

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

la reazione è del primo ordine rispetto ad A.

Se $[A]_0$ = concentrazione di A al tempo $t = 0$:

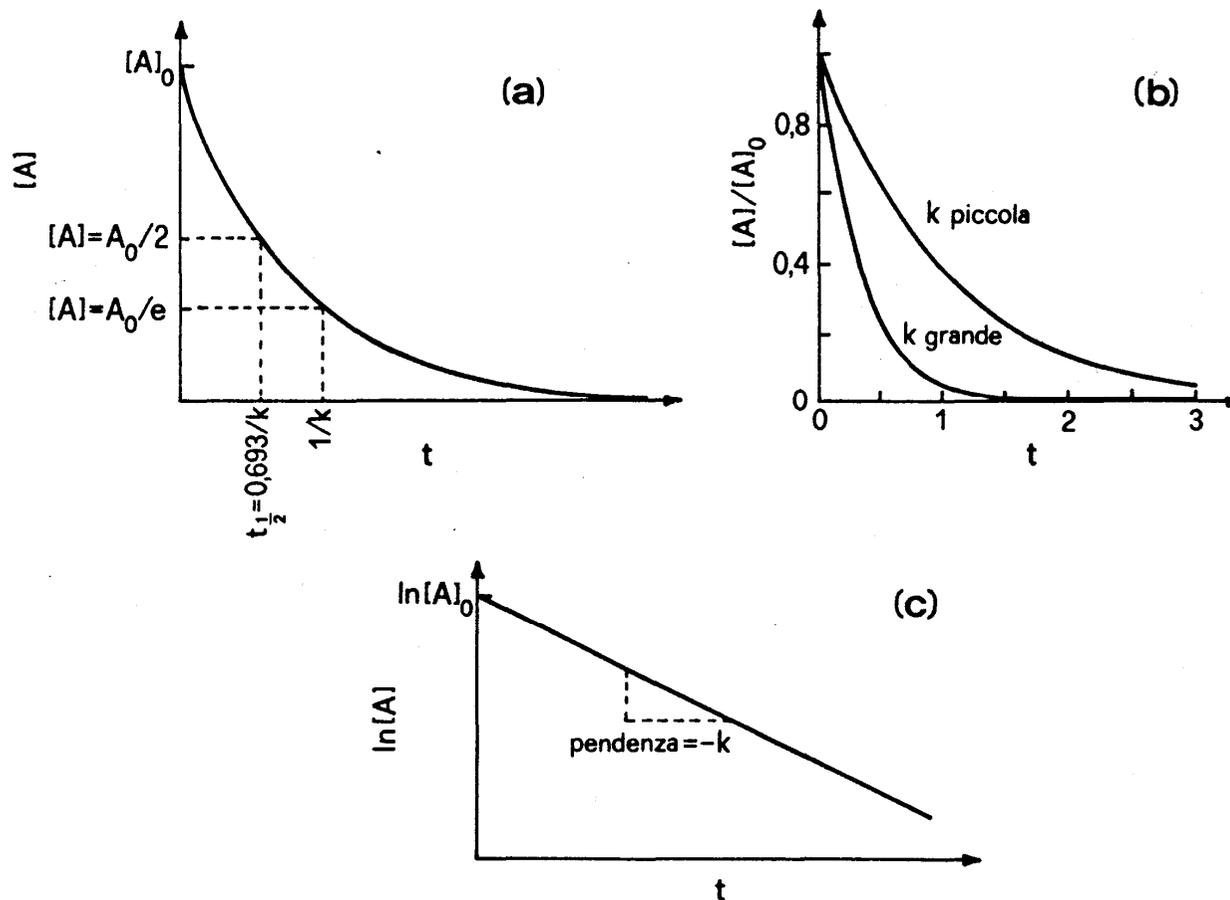
$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_{t_0}^t k dt$$

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt \quad \text{equazione cinetica integrata}$$

$$\ln ([A]/[A]_0) = - kt$$

$$[A]/[A]_0 = \exp (- kt)$$

Dimensioni di k: t^{-1} (indipendente dall'unità di misura della concentrazione)



La concentrazione di A diminuisce in modo esponenziale nel tempo
 La diminuzione è tanto più rapida quanto più elevato è il valore di k

Esiste una dipendenza lineare di $\ln[A]$ dal tempo
 \Rightarrow il valore di k può essere calcolato dalla pendenza della retta di regressione $\ln[A]$ vs. t

- (a) Decadimento esponenziale di $[A]$ in una reazione del primo ordine, in accordo con l'eq. $[A] = [A]_0 \exp(-kt)$. Per $t = t_{1/2} = 0.693/k$, è $[A] = (1/2)[A]_0$. Per $[A] = [A]_0/e$, è $t = 1/k$. (b) Il decadimento esponenziale aumenta all'aumentare del valore della costante k (in questo esempio, $k_{\text{grande}} = 3 k_{\text{piccola}}$). (c) Riportando $\ln [A]$ in funzione di t, la curva di decadimento del reagente in una reazione del primo ordine ha un andamento lineare.

Tempo di semitrasformazione (o di emivita): $t_{1/2}$

Tempo necessario perchè la concentrazione del reagente si riduca alla metà del valore iniziale: $[A] = [A]_0/2$

$$\ln ([A]/[A]_0) = - kt$$

se $[A] = [A]_0/2$ e $t = t_{1/2}$

$$\Rightarrow \ln (1/2) = - k t_{1/2}$$

$$\Rightarrow \ln (2) = k t_{1/2}$$

$$***$t_{1/2} = 0.693/k$***$$

In una reazione del primo ordine $t_{1/2}$ è indipendente dalla concentrazione iniziale

Tempo di vita media (o di vita): τ

Tempo necessario perchè la concentrazione del reagente si riduca ad $1/e$ (cioè al 36.8%) del valore iniziale: $[A] = [A]_0/e$

se $[A] = [A]_0/e$ e $t = \tau$

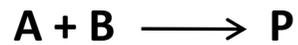
$$\Rightarrow \ln (1/e) = -k \tau$$

$$\Rightarrow \ln (e) = k \tau$$

$$***$\tau = 1/k$***$$

Reazioni del secondo ordine

Una reazione del tipo:



può risultare del secondo ordine globale in due casi diversi:

Caso A≡B (reazione del secondo ordine rispetto ad un solo reagente)

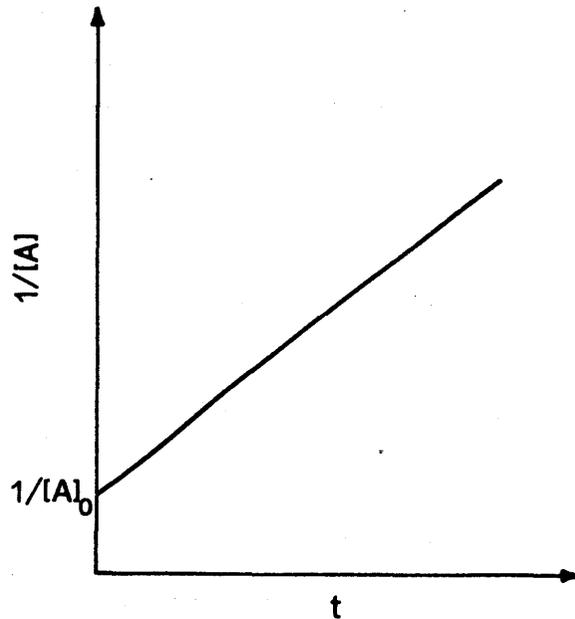
$$r = - d[A]/dt = k[A]^2$$

$$- \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_{t_0}^t k dt$$

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

equazione cinetica integrata

Dimensioni di k: C⁻¹ t⁻¹



$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

Esiste una dipendenza lineare di $1/[A]$ dal tempo

⇒ il valore di k può essere calcolato dalla pendenza della retta di regressione $1/[A]$ vs. t

Tempo di semitrasformazione, $t_{1/2}$

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

$$\text{se } [A] = [A]_0/2 \text{ e } t = t_{1/2}$$

$$\Rightarrow (2/[A]_0) - (1/[A]_0) = k t_{1/2}$$

$$\mathbf{t_{1/2} = 1/(k [A]_0)}$$

Caso $A \neq B$ (reazione del 1° ordine rispetto a ciascun reagente e del 2° ordine globale)

$$r = -d[A]/dt = k[A][B]$$

se $[A]_0 = [B]_0$:

$$r = -d[A]/dt = k[A]^2 \quad \text{equazione integrata uguale al caso } A = B$$

se $[A]_0 \neq [B]_0$:

$[A] = [A]_0 - x$ e $[B] = [B]_0 - x$ (x = concentrazione di reagente (A o B) convertito al tempo t)

$$r = dx/dt = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0([A]_0 - x)}{[A]_0([B]_0 - x)} = kt$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{([A]_0 - x)}{([B]_0 - x)} = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{([A]_0)}{([B]_0)} + kt$$

equazione cinetica integrata

Dimensioni di k: $C^{-1} t^{-1}$

Il valore di k può essere determinato dalla retta di regressione $\ln \frac{([A]_0 - x)}{([B]_0 - x)}$ vs. t

Reazioni semplici di ordine n (n determinato da un solo reagente o da più reagenti con la stessa concentrazione iniziale)

$$r = - d[A]/dt = k[A]^n$$

Per $n \neq 1$:

$$1/[A]^{n-1} = 1/[A]_0^{n-1} + (n-1) k t \quad \text{equazione cinetica integrata}$$

Dimensioni di k: $C^{1-n} t^{-1}$

Tempo di semitrasformazione:

$$t_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1)}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$$

Reazioni consecutive

es.: reazione consecutiva monomolecolare

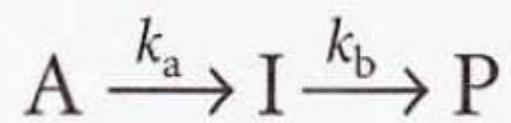
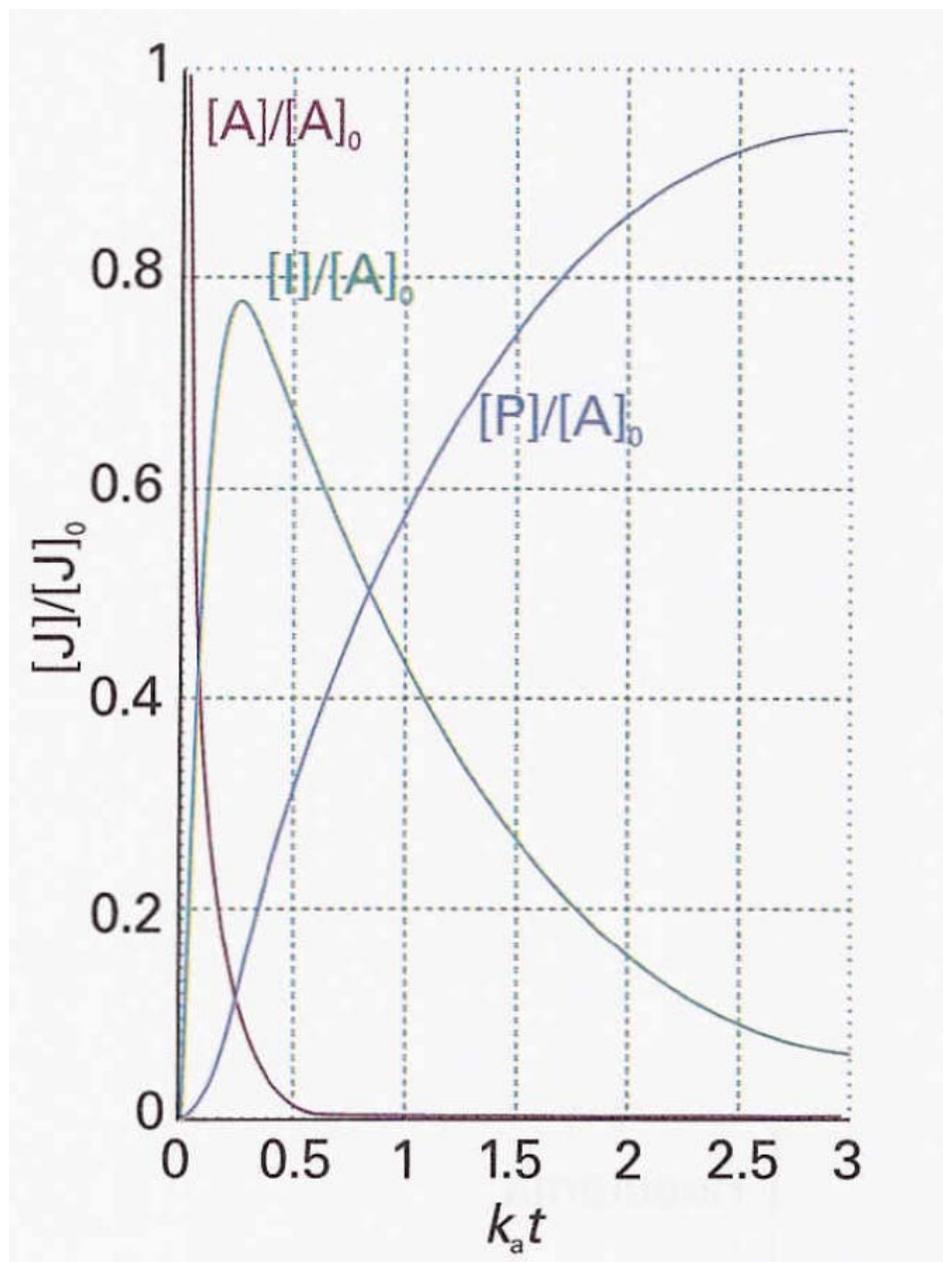


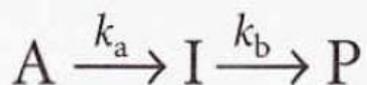
Velocità di scomparsa di A: $-d[A]/dt = k_a[A]$

Velocità globale di formazione di B: $d[B]/dt = k_a[A] - k_b[B]$

Velocità di formazione di C: $d[C]/dt = k_b[B]$

Si può ottenere un'equazione cinetica complessiva per la formazione di C dalla combinazione delle tre equazioni integrate.





$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A] \quad (22.35)$$

and A is not replenished. The intermediate I is formed from A (at a rate $k_a[A]$) but decays to P (at a rate $k_b[I]$). The net rate of formation of I is therefore

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I] \quad (22.36)$$

The product P is formed by the unimolecular decay of I:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] \quad (22.37)$$

We suppose that initially only A is present, and that its concentration is $[A]_0$.

The first of the rate laws, eqn 22.35, is an ordinary first-order decay, so we can write

$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t} \quad (22.38)$$

When this equation is substituted into eqn 22.36, we obtain after rearrangement

$$\frac{d[I]}{dt} + k_b[I] = k_a[A]_0 e^{-k_a t} \quad (22.39)$$

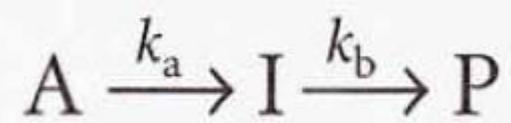
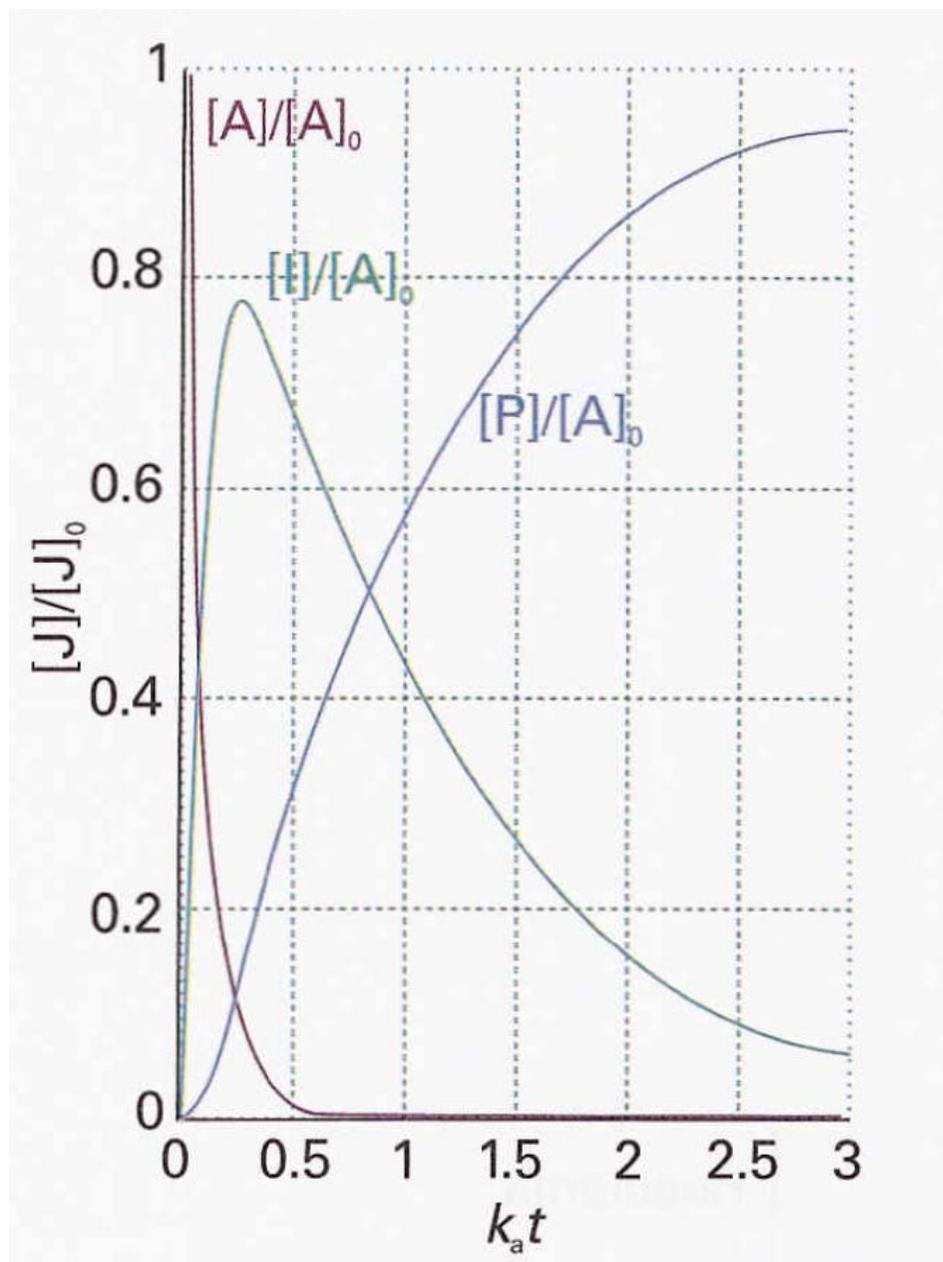
This differential equation has a standard form and, after setting $[I]_0 = 0$, the solution is

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0 \quad (22.40)$$

At all times $[A] + [I] + [P] = [A]_0$, so it follows that

$$[P] = \left\{ 1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a} \right\} [A]_0 \quad (22.41)$$

The concentration of the intermediate I rises to a maximum and then falls to zero (Fig. 22.13). The concentration of the product P rises from zero towards $[A]_0$.



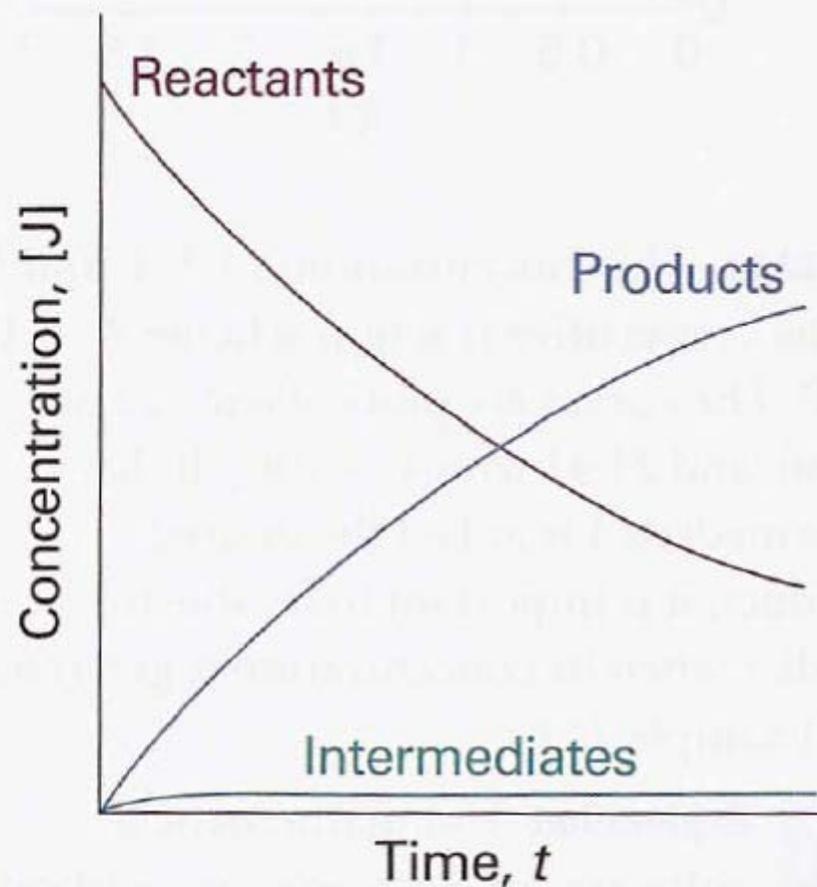
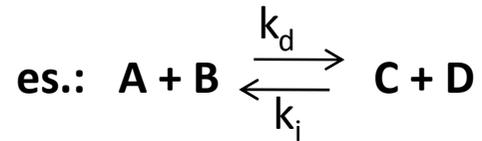


Fig. 22.14 The basis of the steady-state approximation. It is supposed that the concentrations of intermediates remain small and hardly change during most of the course of the reaction.

Reazioni opposte



$t = 0$: la reazione inversa ha velocità nulla

$t = t$: r_i cresce, r_d diminuisce (perchè diminuiscono [A] e [B])

$$r_{\text{tot}}(t) = r_d(t) - r_i(t)$$

Quando $r_i \rightarrow r_d$ e $r_{\text{tot}} \rightarrow 0$: il sistema ha raggiunto l'**equilibrio**

Se n_A, n_B, \dots sono uguali ai coefficienti stechiometrici:

$$r_{\text{tot}} = k_d[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} - k_i[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}} = 0$$

$$[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}/[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} = k_d/k_i = K$$

la costante di equilibrio (K) è data dal rapporto tra la costante di velocità della reazione diretta (k_d) e quella della reazione inversa (k_i)

se $K > 1 \Rightarrow k_d > k_i$ e l'equilibrio è spostato verso destra

se $K < 1 \Rightarrow k_d < k_i$ e l'equilibrio è spostato verso sinistra

Sono possibili molte combinazioni di reazione dirette ed inverse di vario ordine.

Metodi per la determinazione dell'ordine di reazione

Metodo dell'integrazione

Ricerca per tentativi dell'equazione cinetica in miglior accordo con i dati sperimentali.

Dati sperimentali necessari: concentrazioni di un reagente valutate a vari tempi.

Metodo differenziale

Determinazione di n_A e k come incognite di un sistema di equazioni.

Dati sperimentali necessari: due (o più) velocità approssimate (r_{appr}) per valori diversi di $[A]$.

Equazione cinetica: $r = -d[A]/dt = k[A]^{n_A}$

Valuto r_{appr} per $[A]$, utilizzando le concentrazioni in un intervallo $[A]_1 < [A] < [A]_2$:

$$r_{\text{appr}} = -\Delta[A]/\Delta t = -([A]_2 - [A]_1)/(t_2 - t_1) \cong -d[A]/dt$$

Equazione cinetica corrispondente (in forma differenziale):

$$r_{\text{appr}} = k[A]^{n_A} \quad ; \quad \ln r_{\text{appr}} = \ln k + n_A \ln [A]$$

Risoluzione del sistema di (almeno) due equazioni di r_{appr} (una per $[A]'$ e r'_{appr} , l'altra per $[A]''$ e r''_{appr}) \Rightarrow valori di n_A e k

Metodo del semiperiodo

Determinazione dell'ordine di reazione come incognita di un sistema di equazioni.

Dati sperimentali necessari: $t_{1/2}$ in due prove cinetiche con diversa $[A]_0$

$$t_{1/2} = \frac{(2^{n_A-1} - 1)}{(n-1)k[A]_0^{n_A-1}}$$

Dalla risoluzione del sistema di due equazioni del $t_{1/2}$ si ricava:

$$n_A = 1 - \frac{\ln((t_{1/2})_1 / (t_{1/2})_2)}{\ln([A]_0)_1 / ([A]_0)_2}$$

Metodo dell'isolamento (quando i reagenti sono due o più di due)

reazione: $A + B \rightarrow P$

equazione cinetica: $r = k [A]^{n_A} [B]^{n_B}$

- Prova cinetica con $[A]_0$ in eccesso $\Rightarrow [A] \cong [A]_0$ per tutta la reazione:

$$r = k [A]_0^{n_A} [B]^{n_B} = k' [B]^{n_B}$$

- Determinazione di n_B (ordine di reazione apparente) con uno dei metodi visti

- Da prove cinetiche con diversi $[A]_0$ si determinano n_A e k come coefficiente angolare ed intercetta della retta:

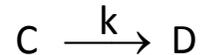
$$k' = k[A]_0^{n_A} \Rightarrow \ln k' = \ln k + n_A \ln [A]_0$$

3. INDIVIDUAZIONE DEL MECCANISMO DI REAZIONE

Stadi elementari

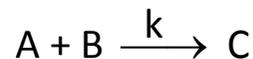
- possono coinvolgere una singola molecola oppure collisioni reattive tra due (al massimo tre) molecole.
- non si possono formare intermedi chimicamente stabili nel passaggio dai reagenti ai prodotti.
- la legge di velocità può essere scritta sulla base della stechiometria (gli ordini di reazione coincidono con i coefficienti stechiometrici).

es.: *decadimento unimolecolare = legge di velocità del primo ordine*



Le molecole di C sono indipendenti l'una dall'altra \Rightarrow la frazione $d[C]/[C]$ di molecole che decadono nell'intervallo di tempo dt è proporzionale a dt : $-d[C]/[C] = k dt$
 $\Rightarrow -d[C]/dt = k [C]$

es.: *collisione bimolecolare = legge di velocità del secondo ordine*



La frequenza di collisioni per unità di volume tra una molecola di A e le molecole di B è proporzionale alla concentrazione di B; la frequenza totale si ottiene moltiplicando per la concentrazione di A $\Rightarrow -d[A]/dt = k [A][B]$

- la somma degli stadi elementari costituisce la reazione globale.

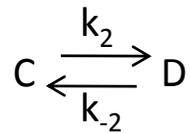
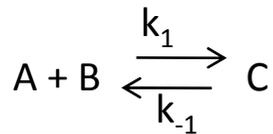
- la costante di equilibrio di uno stadio elementare è data dal rapporto tra la costante di velocità della reazione diretta e quella della reazione inversa:

$$k_d/k_i = K$$

⇒ la costante di equilibrio di una reazione è data dal rapporto tra il prodotto delle k_d e il prodotto delle k_i di tutti gli stadi elementari:

$$K = \prod k_d / \prod k_i$$

es.: reazione $A + B \rightarrow D$
con stadi elementari:



$$\frac{[C]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_1 \qquad \frac{[D]}{[C]} = \frac{k_2}{k_{-2}} = K_2$$

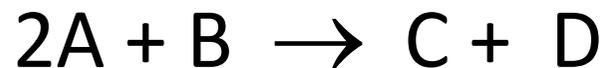
$$K_1 K_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = \frac{[C][D]}{[A][B][C]} = \frac{[D]}{[A][B]} = K$$

Reaction Mechanism

- ✓ The detail pictures of how a given reaction occurs at molecular level
- ✓ It consists of a set of *elementary steps* that shows probable reactions involving molecular species – including *reaction intermediates*.
- ✓ The sum of these *elementary steps* yields the overall balanced equation for the reaction.

Elementary Steps

For example, the overall reaction:



may involve the following *elementary steps* in its mechanism:



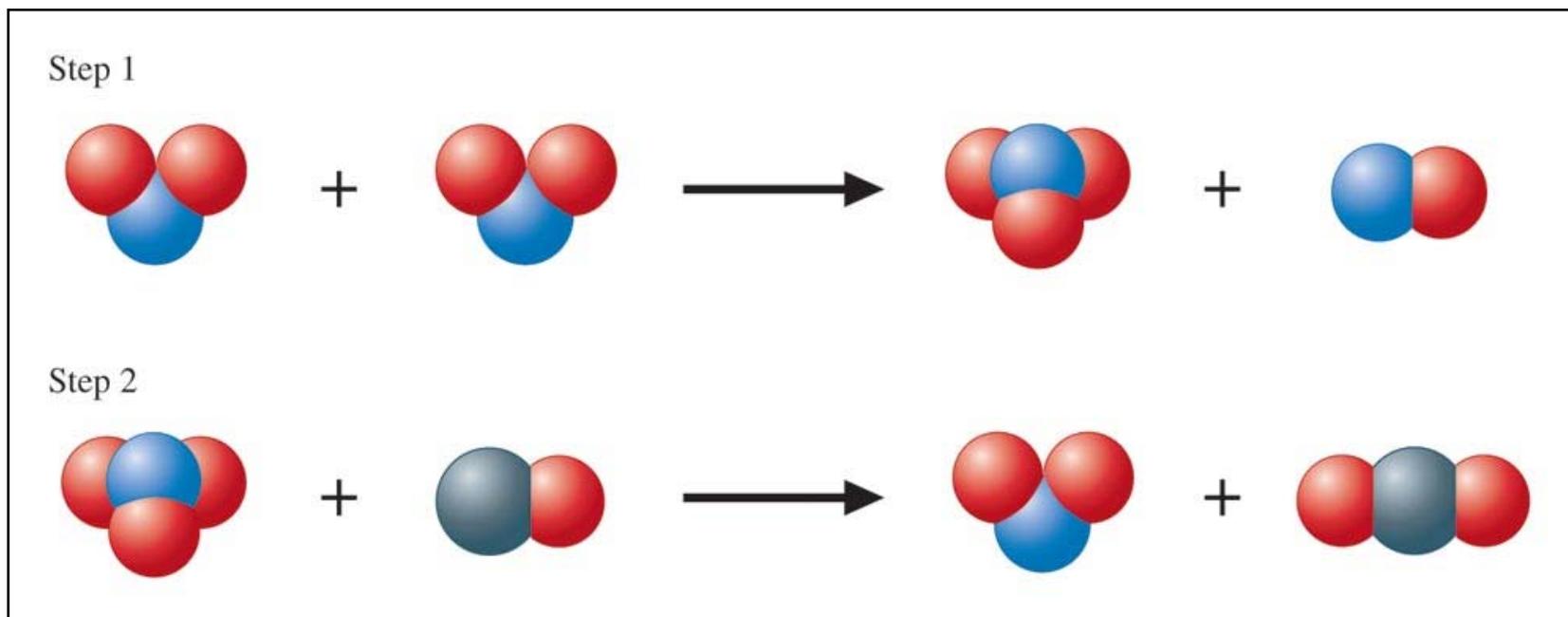
Molecularity in Elementary Steps

Molecularity is the number of molecular species that react in an elementary process.

Rate Law for Elementary Processes:

<i>Elementary Reactions</i>	<i>Molecularity</i>	Rate Law
$A \rightarrow \text{product}$	Unimolecular	Rate = $k[A]$
$2A \rightarrow \text{product}$	Bimolecular	Rate = $k[A]^2$
$A + B \rightarrow \text{product}$	Bimolecular	Rate = $k[A][B]$
$2A + B \rightarrow \text{product}$	Termolecular	Rate = $k[A]^2[B]$

A Molecular Representation of the Elementary Steps in the Reaction of NO_2 and CO



Reaction Mechanism



The experimental rate law is $\text{Rate} = k[\text{NO}_2]^2$

Which implies that the above reaction is *second-order* w.r.t. NO_2 , but is *zero-order* in $[\text{CO}]$.

Reaction Mechanism Requirements

- The sum of the elementary steps must give the overall balanced equation for the reaction.
- The mechanism must agree with the experimentally determined rate law.

Schema di costruzione di un meccanismo di reazione

Esempio:



Ipotesi da verificare: la reazione non avviene come semplice stadio elementare di collisione bimolecolare

□ ***Ricerca di evidenze sperimentali:***

esistenza di specifici intermedi
(esperimenti con Cl₂ marcato e non marcato)

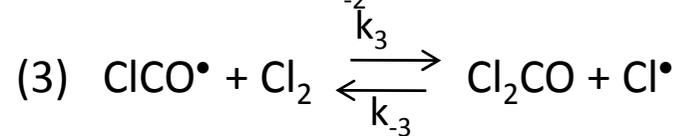
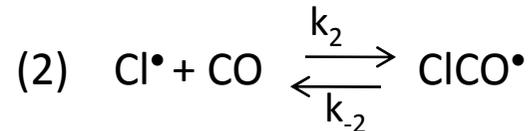
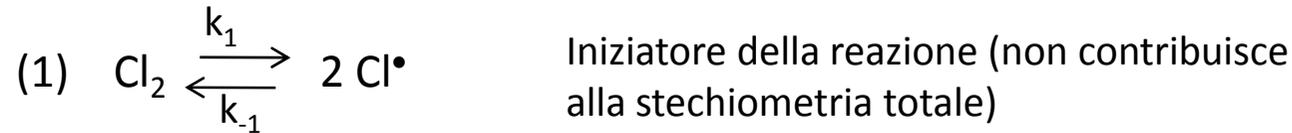
consistenza con conoscenze precedenti (reattività di sistemi analoghi)
(Cl₂ come iniziatore di catene radicaliche: Cl₂ → 2Cl•)

confronto con la legge di velocità sperimentale

$$d[\text{Cl}_2\text{CO}]/dt = k_{\text{exp}} [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]$$

(velocità iniziale, quando la reazione inversa è trascurabile)

□ **Ipotesi di meccanismo di reazione** costituito da 3 stadi elementari:



□ **Derivazione della legge di velocità:**

Introduzione dell'ipotesi dell'esistenza di uno "stadio determinante" e calcolo della concentrazione degli intermedi mediante l'approssimazione del "pre-equilibrio" o dello "stato stazionario".

Ipotesi dell'esistenza di uno "stadio determinante" (la velocità del processo globale è uguale a quella dello stadio più lento = stadio determinante).

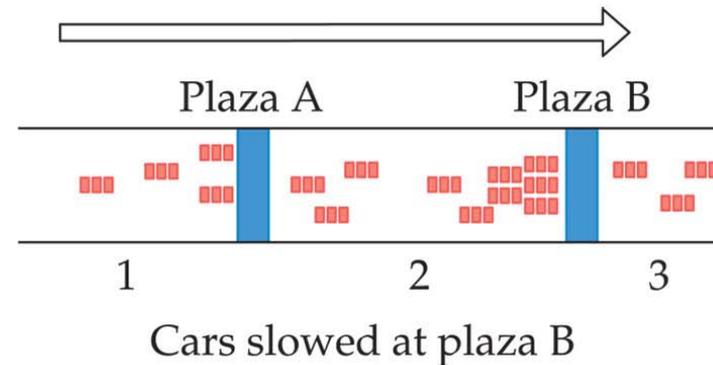
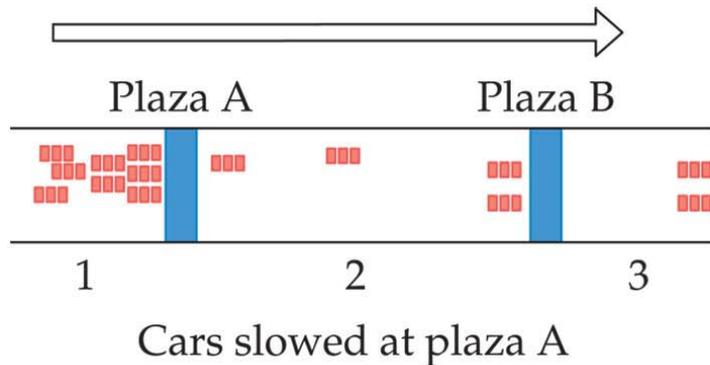
Ipotizzo che lo stadio determinante sia il (3) e che la reazione inversa sia trascurabile ($k_{-3} \ll k_3$):

$$d[\text{Cl}_2\text{CO}]/dt = k_3 [\text{ClCO}^\bullet] [\text{Cl}_2] - \cancel{k_{-3} [\text{Cl}_2\text{CO}] [\text{Cl}^\bullet]}$$

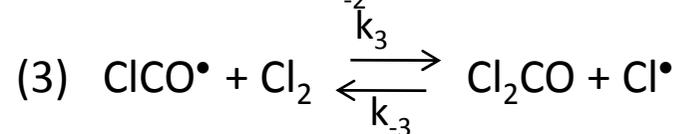
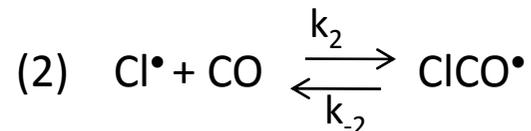
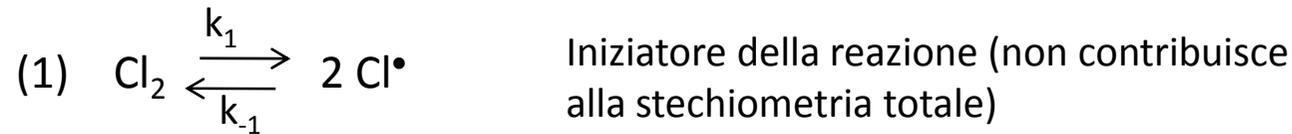
$$d[\text{Cl}_2\text{CO}]/dt = k_3 [\text{ClCO}^\bullet] [\text{Cl}_2]$$

Multistep Mechanisms

- In a multistep process, one of the steps will be slower than all others.
- The overall reaction cannot occur faster than this slowest, **rate-determining step**.



□ **Ipotesi di meccanismo di reazione** costituito da 3 stadi elementari:



□ **Derivazione della legge di velocità:**

Introduzione dell'ipotesi dell'esistenza di uno "stadio determinante" e calcolo della concentrazione degli intermedi mediante l'approssimazione del "pre-equilibrio" o dello "stato stazionario".

Ipotesi dell'esistenza di uno "stadio determinante" (la velocità del processo globale è uguale a quella dello stadio più lento = stadio determinante).

Ipotizzo che lo stadio determinante sia il (3) e che la reazione inversa sia trascurabile ($k_{-3} \ll k_3$):

$$d[\text{Cl}_2\text{CO}]/dt = k_3 [\text{ClCO}^\bullet] [\text{Cl}_2] - \cancel{k_{-3} [\text{Cl}_2\text{CO}] [\text{Cl}^\bullet]}$$

$$d[\text{Cl}_2\text{CO}]/dt = k_3 [\text{ClCO}^\bullet] [\text{Cl}_2]$$

Per ricavare la concentrazione della specie transiente ClCO^\bullet :

(a) Approssimazione del “**pre-equilibrio**”

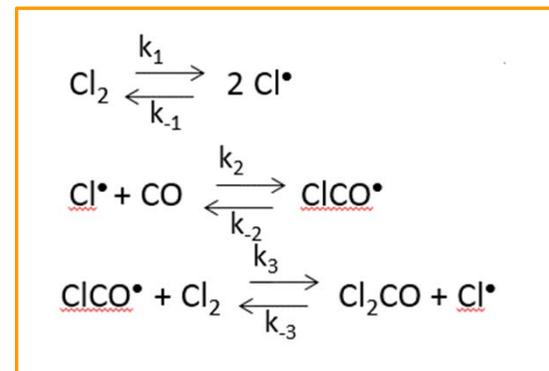
(negli stadi precedenti allo stadio lento si raggiunge l’equilibrio)

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{Cl}^\bullet]^2}{[\text{Cl}_2]} \Rightarrow [\text{Cl}^\bullet] = K_1^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[\text{ClCO}^\bullet]}{[\text{Cl}^\bullet][\text{CO}]} \Rightarrow [\text{Cl}^\bullet] = \frac{[\text{ClCO}^\bullet]}{K_2 [\text{CO}]}$$

$$\Rightarrow K_1^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} = \frac{[\text{ClCO}^\bullet]}{K_2 [\text{CO}]}$$

$$\Rightarrow [\text{ClCO}^\bullet] = K_1^{1/2} K_2 [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CO}]$$



Legge di velocità per lo stadio determinante:

$$d[\text{Cl}_2\text{CO}]/dt = k_3 [\text{ClCO}^\bullet] [\text{Cl}_2] = k_3 K_1^{1/2} K_2 [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]$$

La legge di velocità relativa al meccanismo ipotizzato coincide con la legge di velocità sperimentale:

$$\begin{aligned} d[\text{Cl}_2\text{CO}]/dt &= k_{\text{exp}} [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}] \\ k_{\text{exp}} &= k_3 K_1^{1/2} K_2 \end{aligned}$$

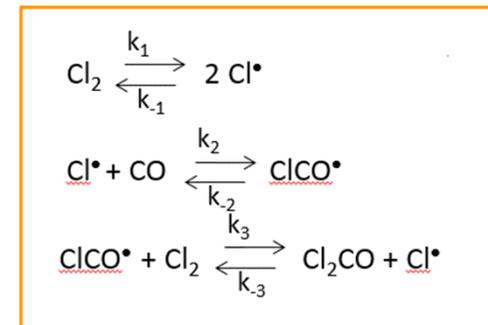
(b) Approssimazione dello “**stato stazionario**”

(la concentrazione della specie transiente ClCO• è costante nel tempo,

$$d[\text{ClCO}\cdot]/dt = 0)$$

$$d[\text{ClCO}\cdot]/dt = k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CO}] - k_{-2}[\text{ClCO}\cdot] - k_3[\text{ClCO}\cdot][\text{Cl}_2] = 0$$

$$= k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CO}] - [\text{ClCO}\cdot] (k_{-2} + k_3[\text{Cl}_2])$$



$$\Rightarrow [\text{ClCO}\cdot] = \frac{k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CO}]}{k_{-2} + k_3[\text{Cl}_2]}$$

Dal primo stadio elementare all'equilibrio: $[\text{Cl}\cdot] = K_1^{1/2}[\text{Cl}_2]^{1/2}$

$$\Rightarrow [\text{ClCO}\cdot] = \frac{k_2 K_1^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CO}]}{k_{-2} + k_3 [\text{Cl}_2]}$$

Legge di velocità per lo stadio determinante:

$$d[\text{Cl}_2\text{CO}]/dt = k_3[\text{ClCO}\cdot][\text{Cl}_2] = \frac{k_3 k_2 K_1^{1/2} [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]}{k_{-2} + k_3 [\text{Cl}_2]}$$

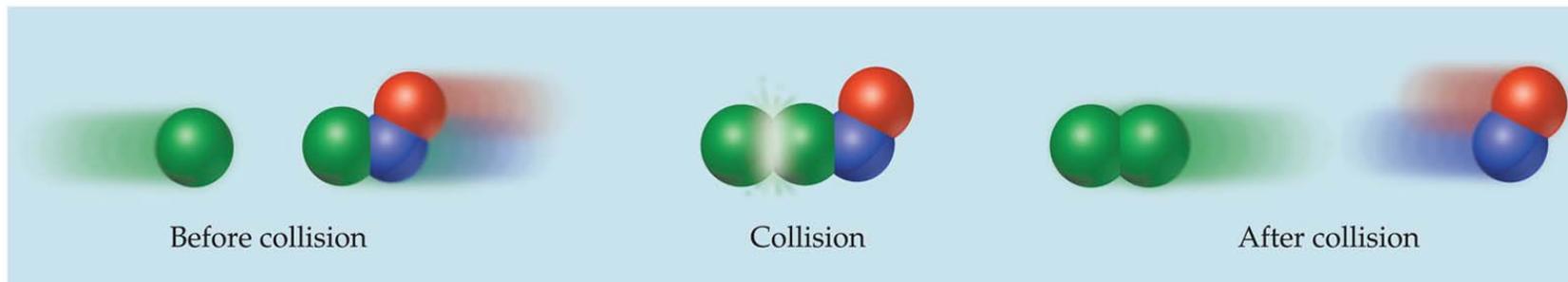
Quando $k_{-2} \gg k_3[\text{Cl}_2]$: $d[\text{Cl}_2\text{CO}]/dt = \frac{k_3 k_2 K_1^{1/2}}{k_{-2}} [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]$

la legge di velocità relativa al meccanismo ipotizzato coincide con la legge di velocità sperimentale: $d[\text{Cl}_2\text{CO}]/dt = k_{\text{exp}}[\text{Cl}_2]^{3/2}[\text{CO}]$

$$k_{\text{exp}} = k_3 K_1^{1/2} K_2$$

Il Modello Collisionale

Le molecole devono entrare in collisione con l'orientamento corretto e con energia sufficiente a causare la rottura e la formazione di legami.



Perché si verifichi una reazione:

- Le molecole reagenti devono entrare in collisione;
- Le collisioni molecolari devono avvenire con i giusti orientamenti;
- Le collisioni devono essere energetiche e portare alla formazione dello stato di transizione;
- La velocità di formazione dello stato di transizione è lo step che determina la velocità;
- Lo stato di transizione porta infine alla formazione di prodotti

Tutte le reazioni chimiche procedono attraverso uno stato di transizione.

- Deve essere superata una barriera energetica chiamata energia di attivazione (E_a) per modificare i reagenti allo stato di transizione.
- La velocità di formazione dello stato di transizione è lo step determinante della velocità per la reazione generale;

La **velocità di formazione** dello stato di transizione dipende:

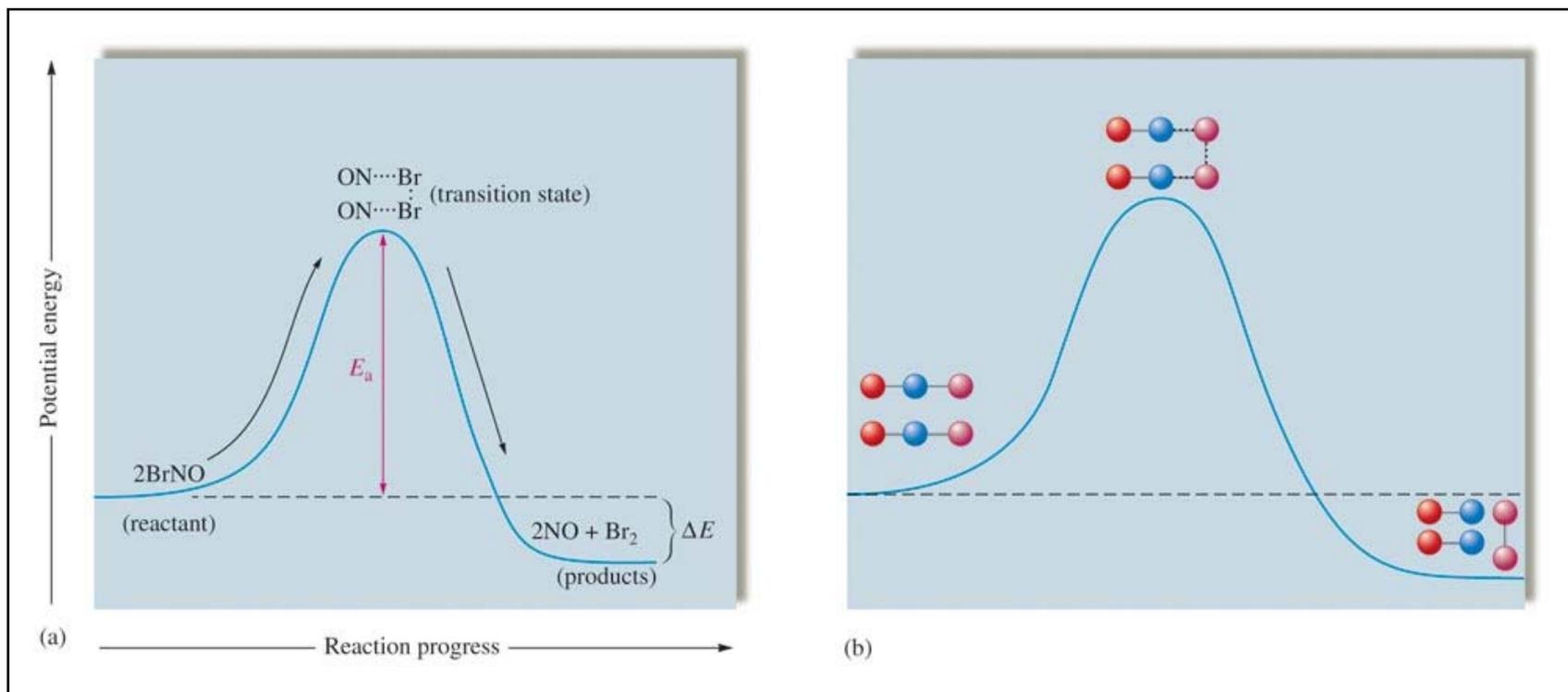
- dalla **frequenza** di collisioni molecolari efficaci, che dipende dalla concentrazione dei reagenti;
- dalla frazione di molecole con sufficiente **energia** cinetica per superare la barriera di energia e dalla **temperatura** di reazione.

Energia di attivazione

- minimo di energia richiesta per la reazione; **energia di attivazione**, E_a .
- Proprio come una palla non può superare una collina se non supera la cima con abbastanza energia, così non può avvenire una reazione a meno che le molecole non dispongano di energia sufficiente per superare la barriera di energia di attivazione.



Change in Potential Energy



Reagenti → Prodotti

- La collisione deve coinvolgere abbastanza energia per produrre la reazione (uguale o superiore all'energia di attivazione).
- L'orientamento relativo dei reagenti deve consentire la formazione di eventuali nuovi legami necessari alla formazione dei prodotti .

FATTORI CHE INFLUENZANO IL VALORE DELLA COSTANTE DI VELOCITA'

La grandezza della costante di velocità per uno stadio elementare dipende dalle interazioni intermolecolari che si verificano durante gli incontri reattivi.

La probabilità che un incontro sia reattivo può essere espressa in termini dei cambiamenti in energia potenziale ed entropia nel corso dell'incontro.

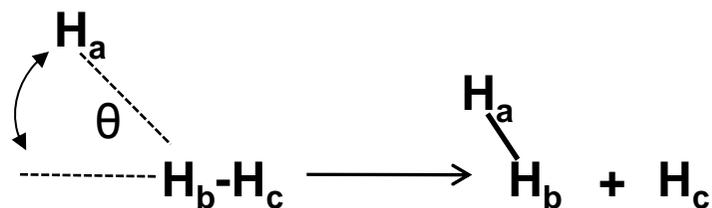
DESCRIZIONE MOLECOLARE

esempio:



- variabili geometriche che descrivono la trasformazione dalla struttura dei reagenti alla struttura dei prodotti:

d_{bc} , d_{ab} = distanze tra gli atomi; θ = angolo di avvicinamento di H_a

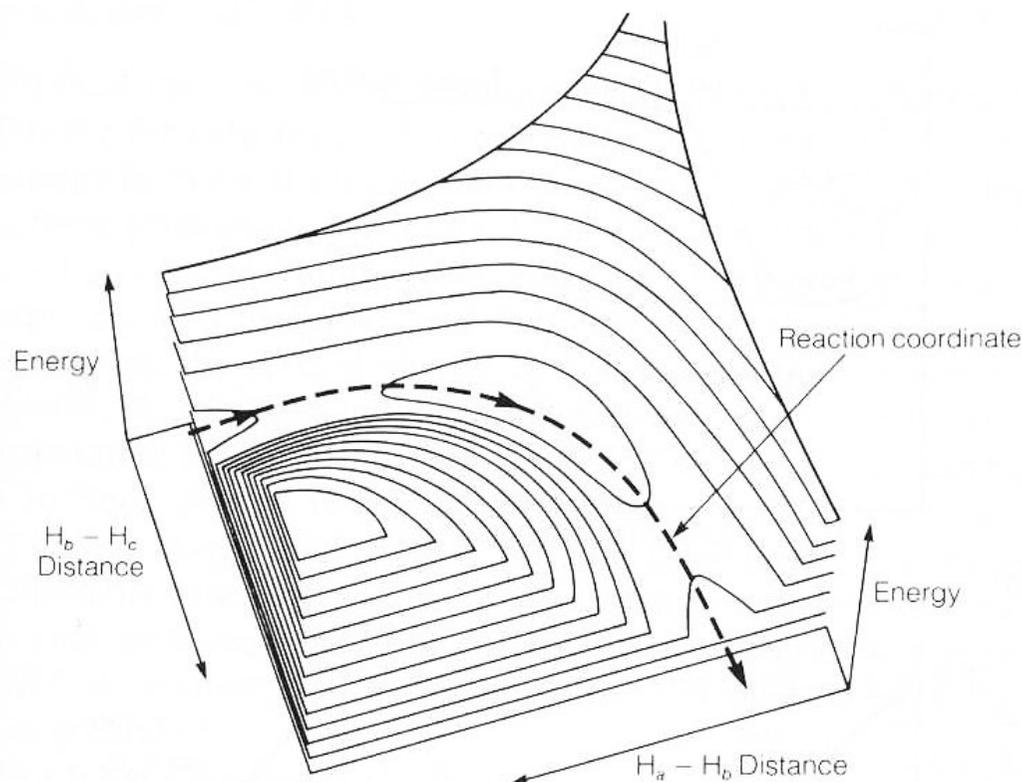


(per un attacco di H_a collineare al legame H_b-H_c ($\theta = 0$): d_{bc} , d_{ab})

- energia delle specie molecolari coinvolte: può essere calcolata coi metodi della meccanica quantistica per ogni disposizione spaziale dei nuclei.
- variazione dell'energia potenziale nel corso della reazione:

$$E = E(d_{bc}, d_{ab}, \theta) = \text{“superficie di energia potenziale”}$$

$$(\text{per } \theta = 0: E = E(d_{bc}, d_{ab}))$$



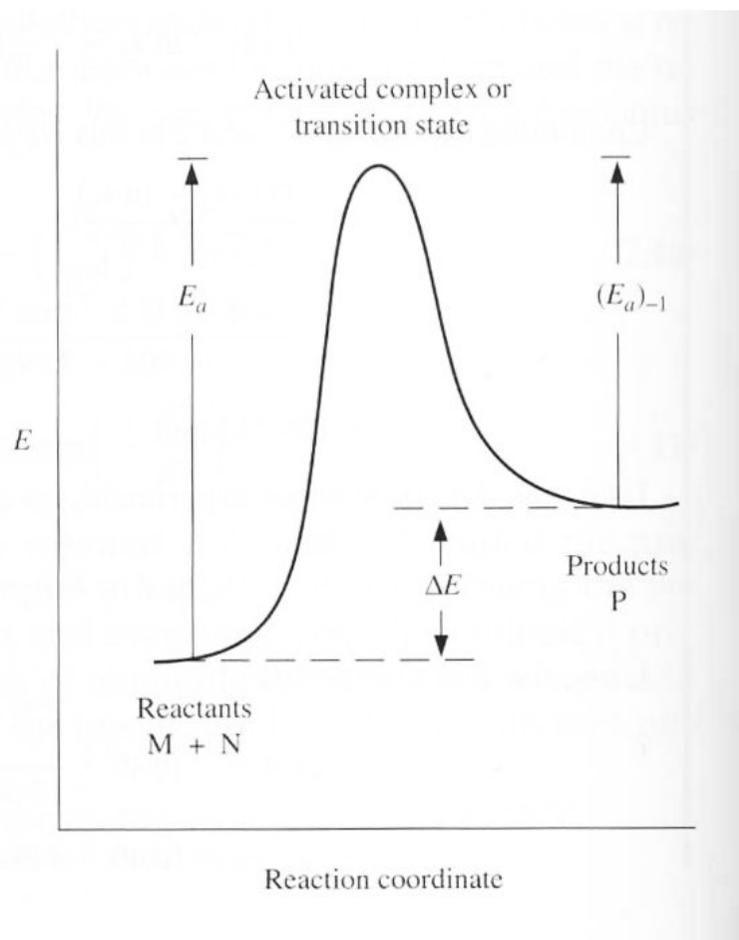
minimi = reagenti e prodotti nelle loro geometrie di equilibrio.

coordinata di reazione = cammino di reazione che comporta il superamento della barriera di energia più bassa.

punto di sella = massimo di energia lungo la coordinata di reazione e minimo rispetto alle altre variabili. La disposizione degli atomi del sistema in questo punto è chiamata **complesso attivato** o **stato di transizione**.

- grafico della variazione di energia potenziale in funzione della coordinata di reazione = **profilo di reazione**.

Per una generica reazione Reagenti \longrightarrow Prodotti



Parametri cinetici:

E_a = energia di attivazione per la reazione diretta = differenza di energia tra lo stato attivato e i reagenti

$(E_a)_{-1}$ = energia di attivazione per la reazione inversa

Parametro termodinamico:

$\Delta E = \text{energia di reazione} = E_{\text{prod}} - E_{\text{reag}}$

$\Delta E > 0$ opp. $\Delta E < 0$

(nella reazione $H_b-H_c + H_a \longrightarrow H_a-H_b + H_c$
 $\Delta E = 0$)

$$E_a - (E_a)_{-1} = \Delta E$$

Dipendenza della velocità dalla concentrazione

Legge di velocità

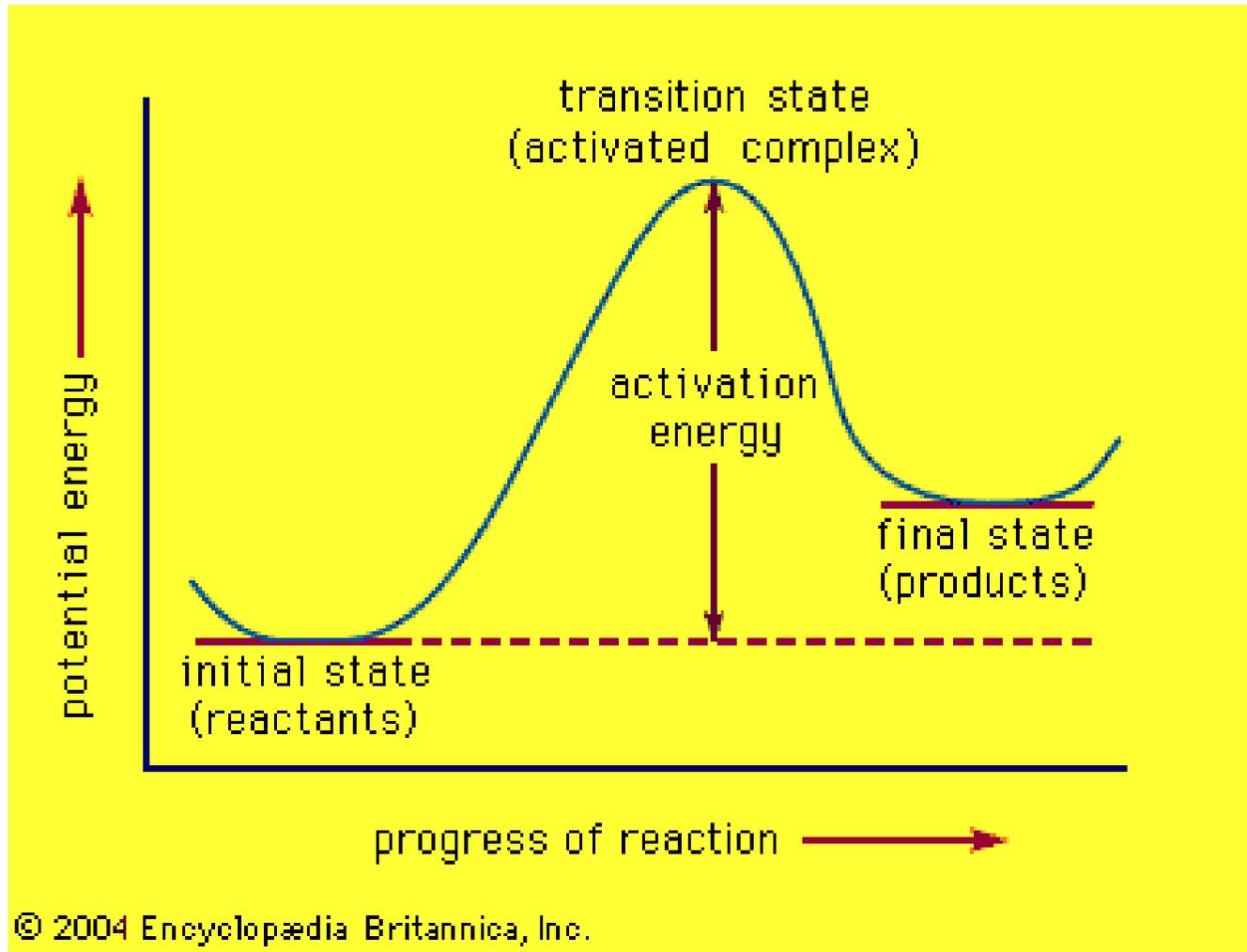


$$\text{Rate} = k[A]^x[B]^y[C]^z;$$

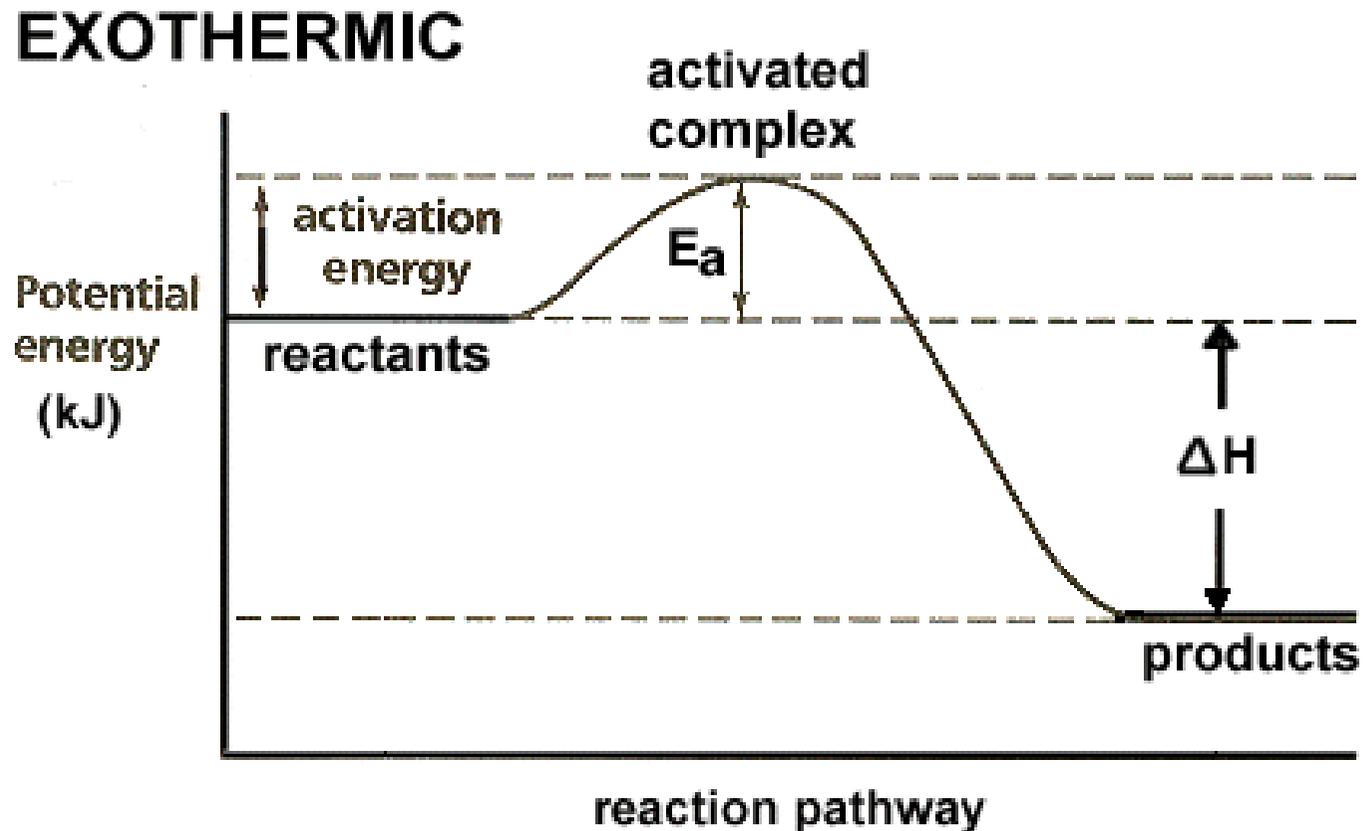
Dipendenza della velocità dalla temperatura

- La velocità dipende dalla frazione di "collisioni effettive" per unità di tempo.
(Le collisioni efficaci sono quelle con il giusto orientamento e l'energia sufficiente per superare la barriera dell'energia di attivazione E_a)
- Pertanto la velocità dipende dall'energia di attivazione e dalla temperatura, in modo tale che
 - Un'energia di attivazione più alta implica un'alta barriera e un numero minore di molecole reagenti formerà lo stato di transizione. Ciò porta a una velocità di reazione più lenta;
 - Temperature più elevate → più ampia frazione di molecole reagenti con energia sufficiente per superare la barriera di energia. Questo porta ad una velocità di reazione maggiore.

Energy Profile of Endothermic Reaction



Energy Profile for Exothermic Reaction



Velocità, costante di velocità, energia di attivazione e temperatura

- La velocità dipende dalla costante di velocità (costante di proporzionalità tra velocità e concentrazione - vedi leggi di velocità)
- Costante di velocità è in relazione con energia di attivazione e temperature mediante l'eqz di Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Dove A è il fattore di frequenza, un numero che rappresenta la probabilità che si verifichino collisioni con l'orientamento corretto per la reazione, T è la temperature in Kelvin e R è la costante dei gas (R = 8.314 J/K.mol)

Relazione grafica tra k , E_a e T

Dall'Arrhenius

$$k = Ae^{-E_a/RT} \rightarrow \ln(k) = \ln(A) - (E_a/R)(1/T)$$

Il grafico $\ln(k)$ vs $1/T$ è una retta con pendenza = $-(E_a/R)$,
or $E_a = -\text{slope} \times R$

Se I valori di k sono determinati a due differenti temperature,
 k_1 a T_1 e k_2 a T_2 , allora

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (R = 8.314 \text{ J/K.mol})$$

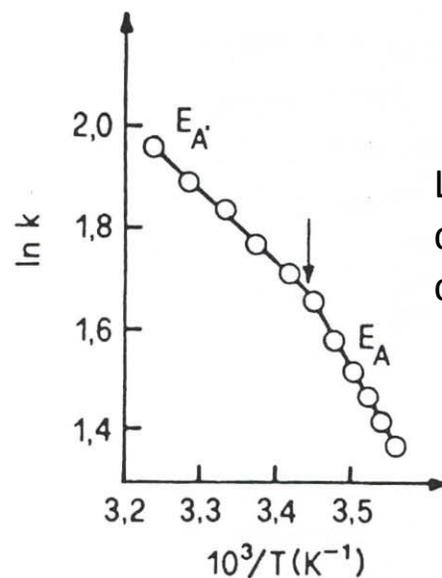
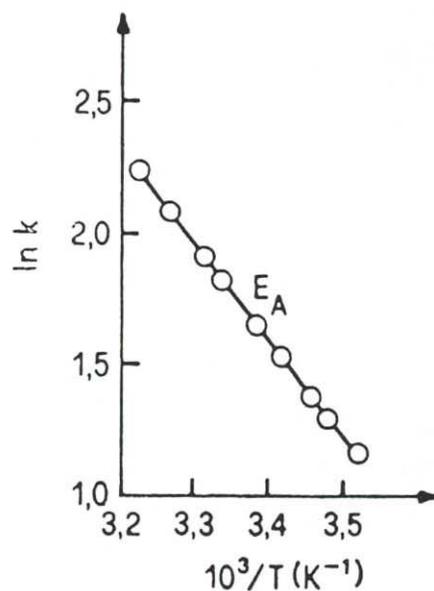
Dipendenza della costante di velocità dalla temperatura:

$$k = A e^{(-E_a/RT)}$$

al crescere di T $\Rightarrow e^{(-E_a/RT)} \Rightarrow k$ aumenta
(frazione di molecole
con energia necessaria)
aumenta

$$\ln k = \ln A - (E_a/RT)$$

dipendenza lineare di $\ln k$ da $1/T$



La eventuale non linearità dipende da un cambiamento di meccanismo di reazione con la temperatura

Determinazione sperimentale di E_a :

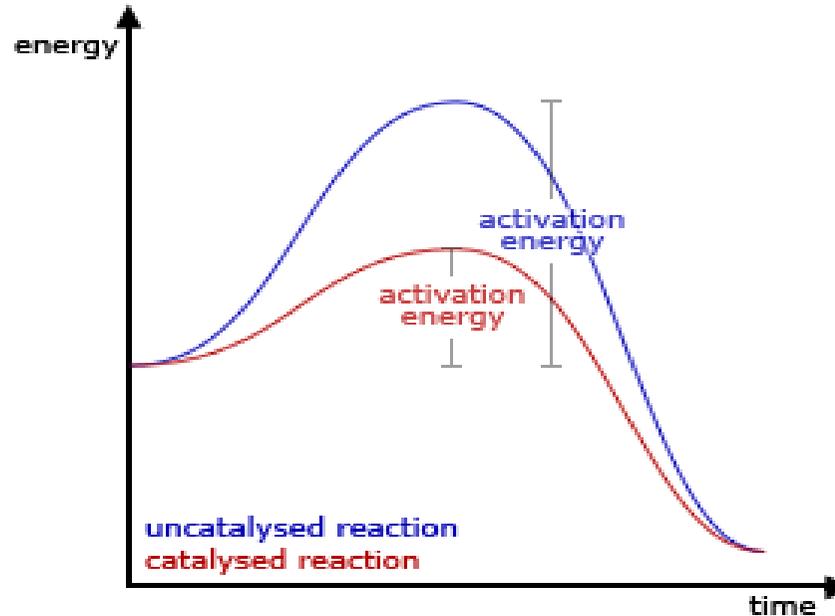
grafico di $\ln k$ vs. $1/T \Rightarrow (-E_a/R) =$ coefficiente angolare della retta.

CATALISI

La maggioranza delle reazioni chimiche con interesse applicativo e tutte le reazioni di interesse biologico coinvolgono catalizzatori.

Catalizzatore: componente presente in piccola quantità nella miscela di reazione, che ne aumenta la velocità. Pur partecipando alla reazione, si ritrova inalterato al termine.

Azione del catalizzatore:
associazione con il complesso attivato \Rightarrow abbassamento
della barriera di attivazione della reazione



Catalisi

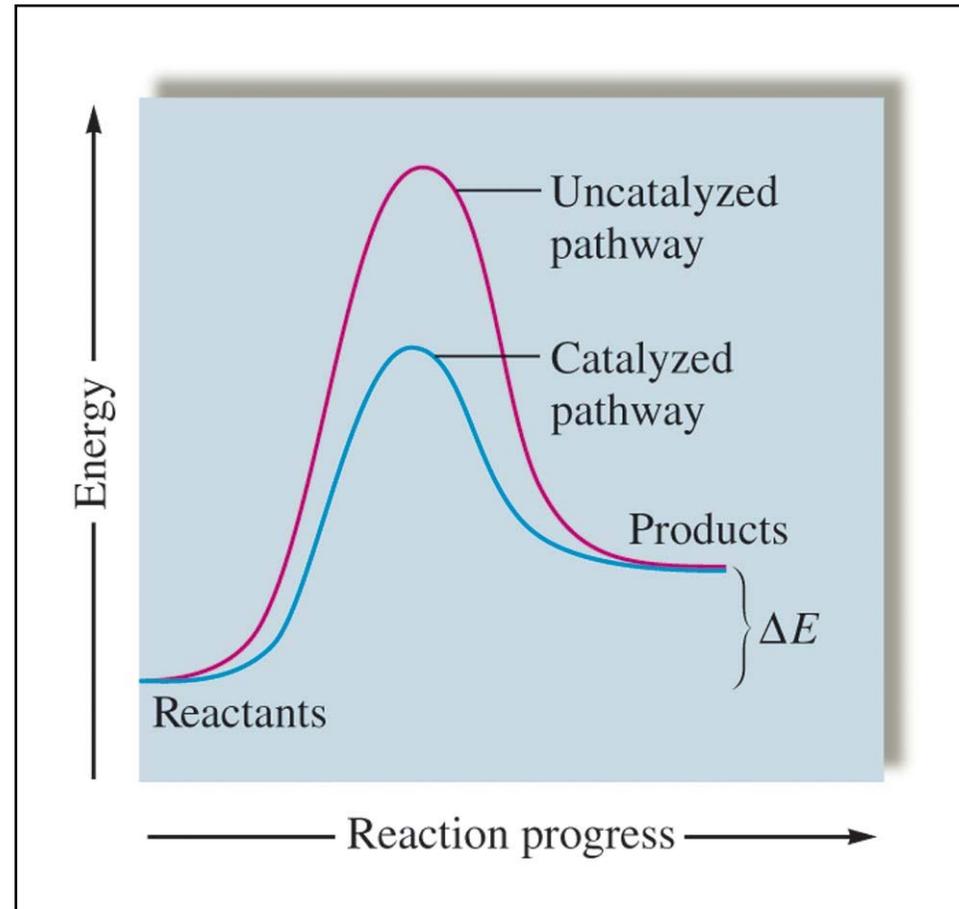
I catalizzatori sono sostanze che vengono aggiunte alle miscele di reazione per far sì che le reazioni vadano più velocemente.

Un catalizzatore funziona fornendo percorsi di reazione alternativi con energia di attivazione inferiore.

Aumenta la velocità di reazione, ma non influenza l'entalpia di reazione o la posizione di equilibrio.

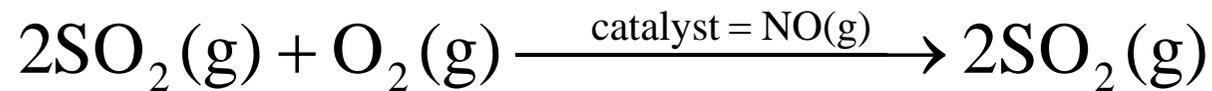
- Non altera le rese di reazione all'equilibrio.

Dal punto di vista energetico:



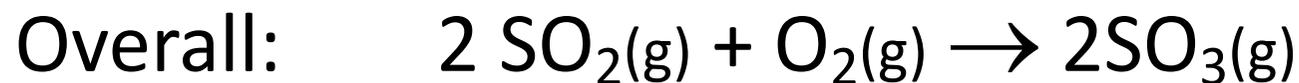
Catalisi Omogenea

Catalizzatori nella stessa fase dei reagenti.



1. La formazione di SO_3 da SO_2 e O_2 è una reazione esotermica, ma l'energia di attivazione è molto alta.
2. La reazione è molto lenta a bassa temperatura.
3. All'aumentare della temperatura aumenta la velocità di reazione, ma la resa si riduce.
4. L'aggiunta di ossido di azoto, che porta alla formazione di complessi di transizione con energia di attivazione inferiore, rende la reazione più veloce a una temperatura moderata.

Meccanismo della reazione catalizzata da NO per la formazione di SO₃



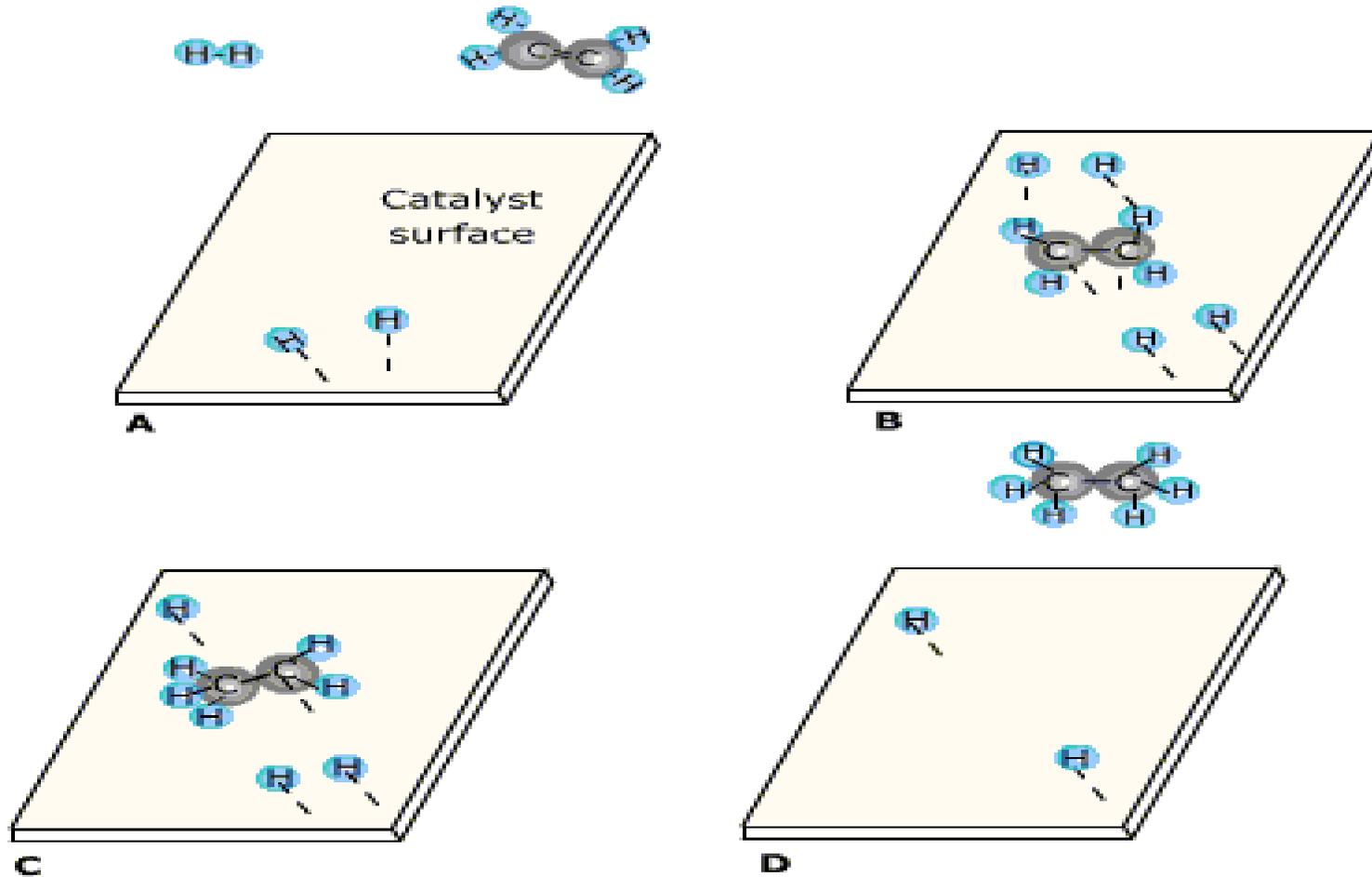
Catalisi eterogenea

La maggior parte delle reazioni che coinvolgono i gas utilizzano metalli inerti o ossidi metallici come catalizzatori.

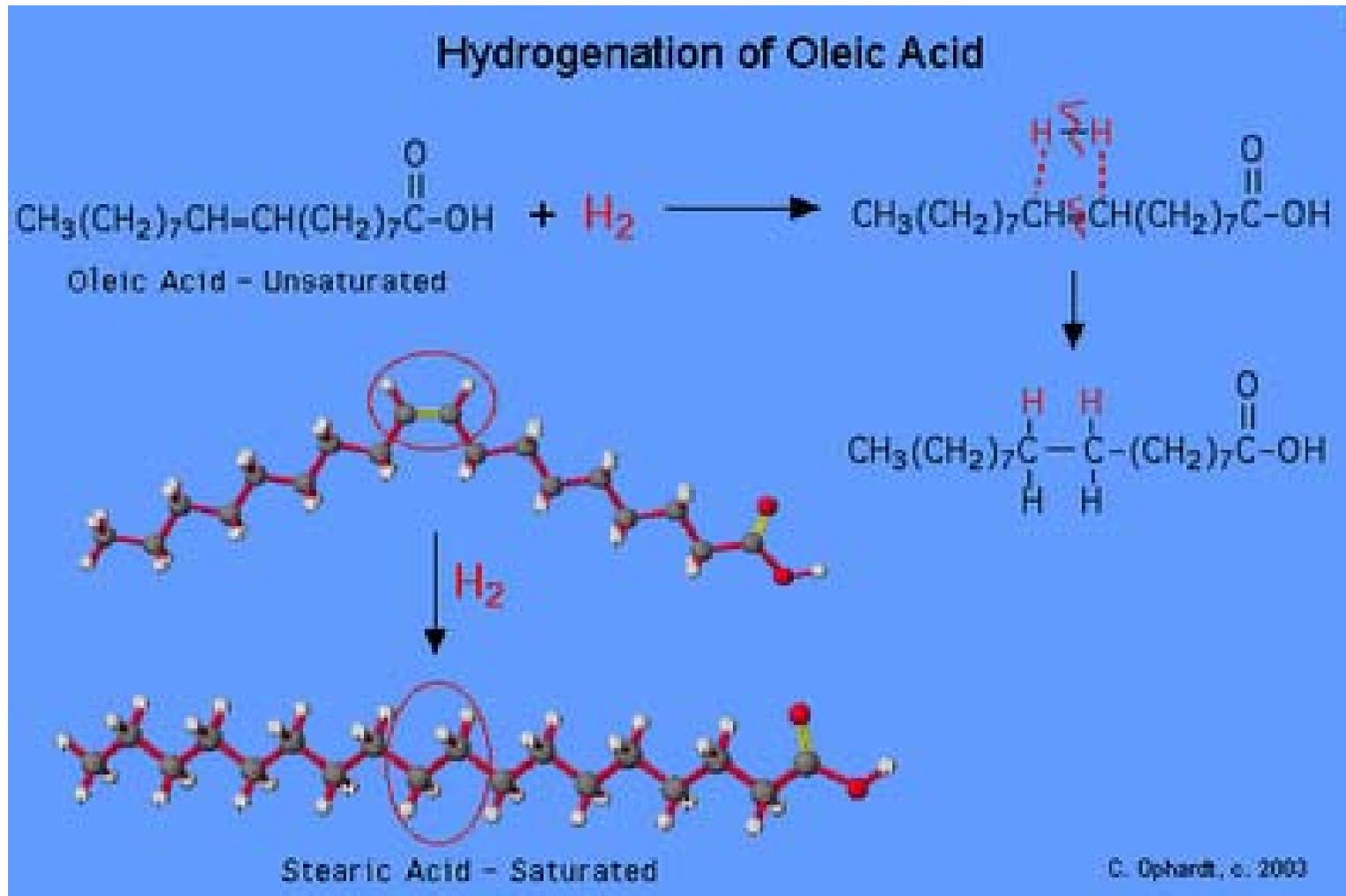
Questi catalizzatori solidi forniscono aree superficiali per interazioni molecolari efficaci.

La superficie solida facilita la rottura e la formazione di legami.

Idrogenazione sulla superficie di un catalizzatore

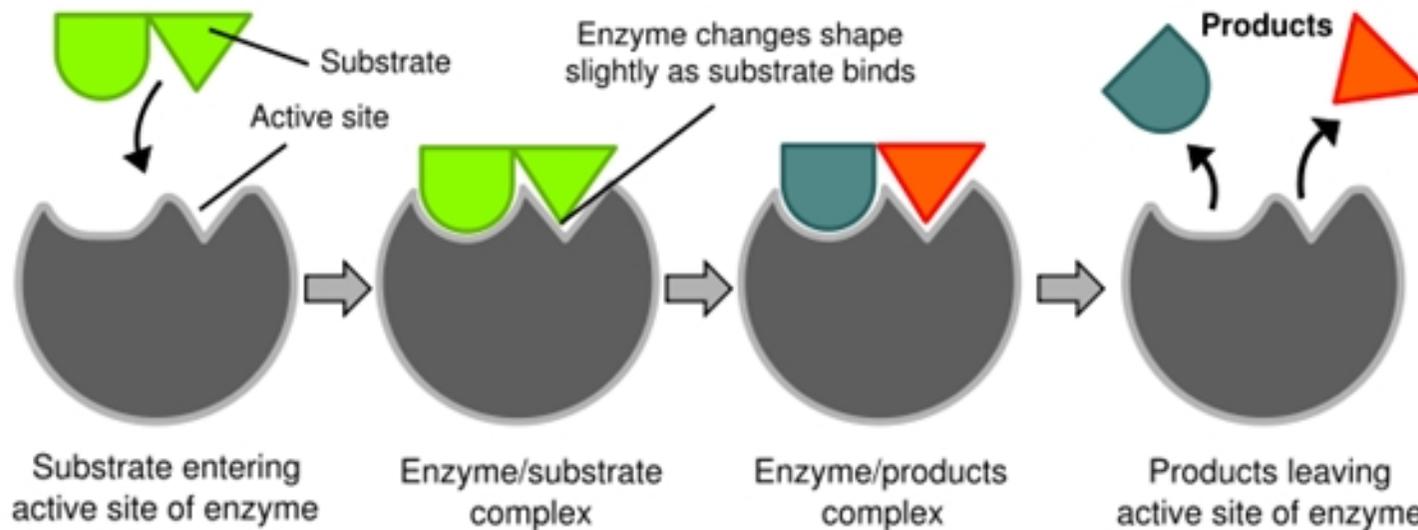


Hydrogenation of Monounsaturated Fatty Acid

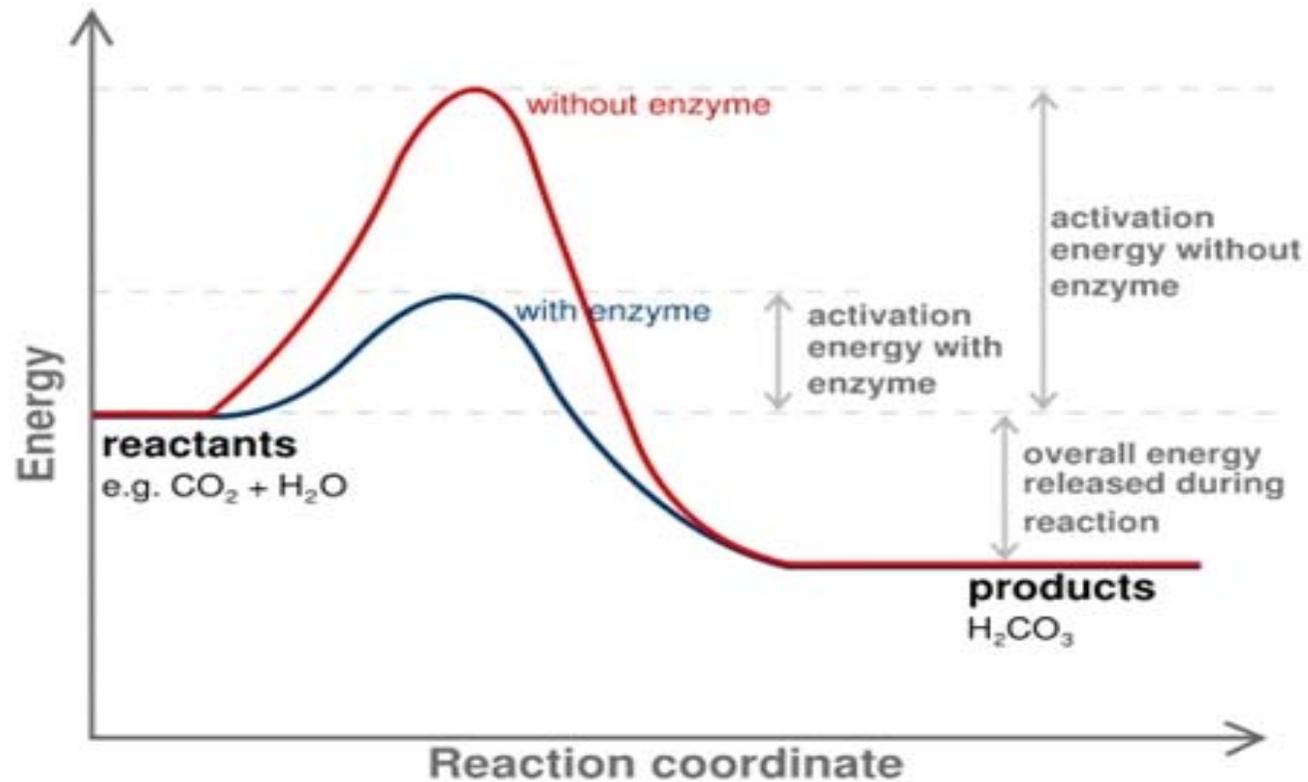


Reazioni catalizzate da enzimi

Nelle reazioni enzimatiche, le molecole all'inizio del processo (substrati) vengono convertite dall'enzima in diverse molecole (prodotti).



Activation Energy in the presence and absence of Enzyme



Catalisi enzimatica

Enzimi = catalizzatori di reazioni biologiche con alta specificità e capacità di innalzare di molti ordini di grandezza la velocità di reazione.

esempio:



Aumento notevole di velocità ad opera di diversi catalizzatori:

$$d[\text{H}_2\text{O}_2] / dt = k [\text{H}_2\text{O}_2][\text{catalizzatore}]$$

TABLE 8.1 Catalase and H_2O_2 Decomposition: Comparison of Rates and Activation Energies at 25°C^*

Catalyst	Rate, $-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt$ ($M \text{ s}^{-1}$)	E_a (kJ mol^{-1})
None	10^{-8}	71
HBr	10^{-4}	50
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	10^{-3}	42
Hematin or hemoglobin	10^{-1}	—
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{TETA}^+$	10^3	29
Catalase	10^7	8

*The rate is calculated for 1 M of H_2O_2 and 1 M catalyst (except for catalase). For catalase, the maximum rate is given for 1 M concentration of active sites. This rate is numerically equal to the catalytic constant for catalase. TETA is triethylenetetramine. For a discussion of the mechanism of the reaction and reference to the earlier literature, see J. H. Wang, 1955, *J. Am. Chem. Soc.* 77:4715.

Termodinamica:

$$\Delta G^\circ_{(298K)} = -103.10 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

esoergonica (equilibrio spostato verso i prodotti)

$$\Delta H^\circ_{(298K)} = -94.64 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

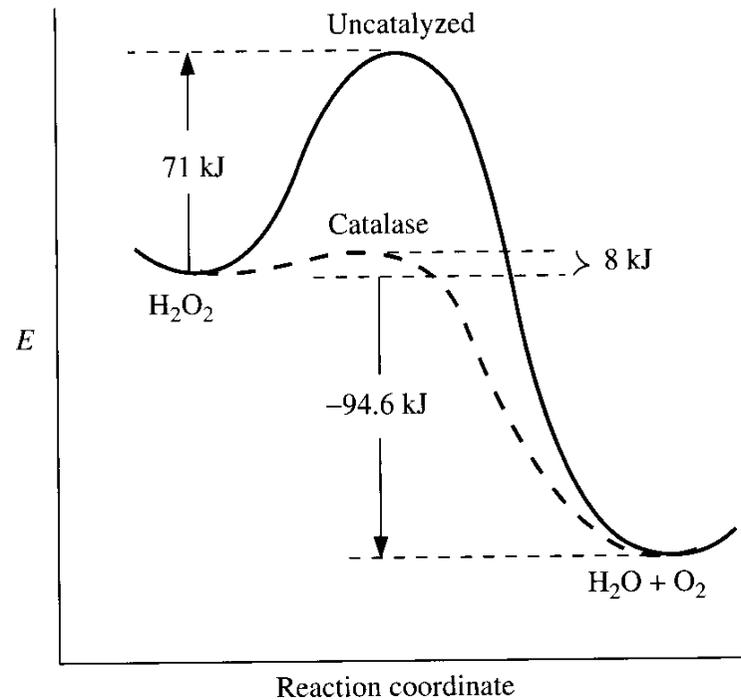
esotermica

Cinetica:

$$E_a = 71 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

$$E_{a \text{ (catalasi)}} = 8 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} \Rightarrow \text{notevole riduzione della barriera di attivazione}$$

(Anche la barriera della reazione inversa viene ridotta)



Cinetica enzimatica (Michaelis-Menten)

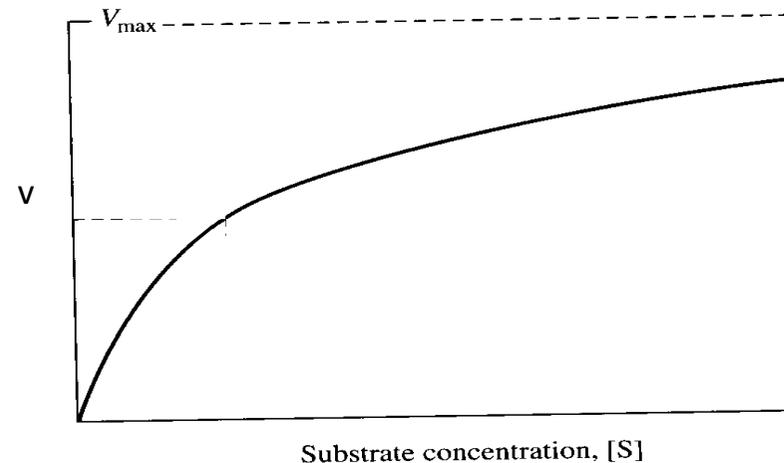
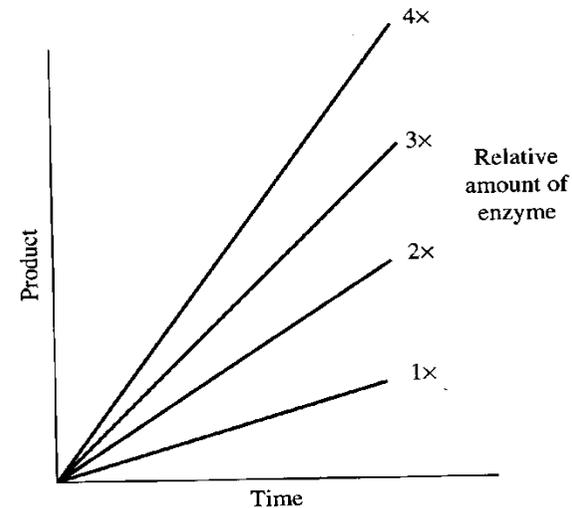


Osservazioni sperimentali:

- La velocità di conversione del substrato aumenta linearmente con la concentrazione dell'enzima
- Per una data concentrazione dell'enzima, la velocità iniziale ha un andamento iperbolico:

a [S] basse: $v = \text{cost} [S]$

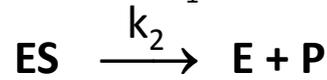
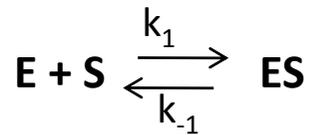
a [S] alte: $v = V_{\max}$



Interpretazione:

Inizialmente: formazione di un complesso enzima/substrato (ES) che facilita la reazione.

Ad alte concentrazioni di S l'enzima è saturato e opera al massimo delle sue capacità: $v = V_{\max}$



stadio determinante

$$d[P]/dt = k_2[ES]$$

ipotesi dello stato stazionario:

$$d[ES]/dt = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

$$\Rightarrow k_1[S]([E]_0 - [ES]) - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

$$\Rightarrow [ES] = \frac{k_1[S][E]_0}{k_1[S] + k_{-1} + k_2}$$

$$d[P]/dt = \frac{k_2 k_1 [S][E]_0}{k_1 [S] + (k_{-1} + k_2)} = \frac{k_2 [S][E]_0}{[S] + (k_{-1} + k_2)/k_1} = k_M = \text{cost di Michaelis}$$

$$v = \frac{k_2 [S][E]_0}{[S] + k_M}$$

equazione di Michaelis-Menten