

# CINETICA DELLE REAZIONI

1

## CHIMICHE: GENERALITÀ

- o) Condizioni : condizioni idealizzate:  
Microcinetiche  $T$  uniforme e costante nel tempo  
Composizioni uniformi
  - o) Condizioni : condizioni reali:  
Macrocinetiche  $T$  e composizioni non uniformi  
 $\Rightarrow$  processi diffusivi giocano un ruolo importante
  - o) Velocità di reazione,  $r$ : definizione:

$$R = \left( \frac{\text{moli di reagente consumato}}{\text{unità di tempo e volume}} \right) (+)$$

da definizione (+) è, a stretto rigore, valida per una reazione omogenea; V rappresenta il volume di reazione. In generale:

$$\eta = f(T, P, \text{composizione})$$

•) Bilancio di materia indefinito :

$$\frac{\partial \underline{C}_i}{\partial t} = - \nabla \cdot \underline{N}_i + R_i \quad (1)$$

(accanulo)      (flusso netto)      (termine  
entrante)      (di produzione)

•) In un sistema in cui avvengono luogo  $R$  reazioni chimiche è :

$$R_i = \sum_{j=1}^R v_{ji} r_j \quad (2)$$

$v_{ji}$  : coefficiente stoichometrico della specie  $i$ -me, nella reazione  $j$ -me

$r_j$  : velocità di reazione delle reazione  $j$ -me

•) Assumendo, per il momento, che i flussi diffusivi siano descrivibili tramite la legge di Fick, si ha :

$$\underline{N}_i = - D_i \nabla C_i + V^* C_i \quad (3)$$

(contributo)      (contributo)  
 (diffusivo)      (convettivo)

(3)

•) segue allora:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) - \nabla \cdot (c_i \underline{V}^*) + R_i \quad (4)$$

$\underline{V}^*$  : velocità media molare

$$\underline{V}^* = \frac{\sum_i c_i \underline{v}_i}{\sum_i c_i}$$

(densità molare  
delle miscele)

(5)

$\underline{v}_i$  : velocità con cui si muove la specie im

•) casi particolari:

i) processo stazionario

$$\nabla \cdot (D_i \nabla c_i) - \nabla \cdot (c_i \underline{V}^*) + R_i = 0 \quad (6)$$

ii) processo stazionario in assenza di moto  
di insieme ( $\underline{V}^* = 0$ )

$$\nabla \cdot (D_i \nabla c_i) + R_i = 0 \quad (7)$$

•) Assegnata la generica reazione irreversibile (4)



la corrispondente velocità di reazione globale può essere espressa nelle forme:

$$r = k C_A^p C_B^q C_C^r \quad (9)$$

dove tipicamente  $k$  (costante cinetica) è solo funzione di  $T$ . In alcuni casi anche gli esponenti  $p, q, r \dots$  possono essere funzioni di  $T$ .

•) La legge cinetica (9) è in una forma a variabili separabili: la dipendenza di  $r$  da  $t$  e dalla composizione è stata espressa in termini di un prodotto di due quantità:  $\underline{k(t)}$  (solo funzione di  $t$ ) e  $\underline{C_A^p C_B^q C_C^r \dots}$  (solo funzione delle composizioni)

$p, q, r \dots$  : rappresentano gli ordini di reazione (apparenti) rispetto a  $A, B$  e  $C$ , rispettivamente

$(p+q+r+\dots)$  : rappresenta l'ordine totale della reazione

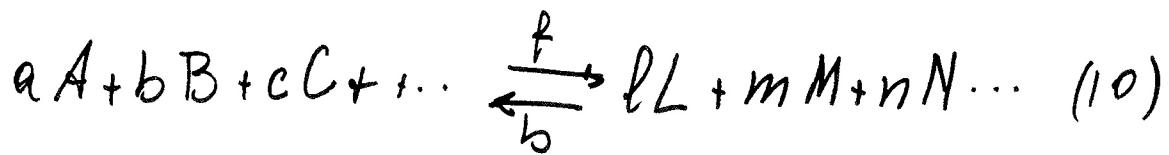
- ) L'equazione stocheiometrica (8) rappresenta una reazione chimica complessa che evolve attraverso un mecanismo di reazione che coinvolge stadi elementari di reazione (reazioni elementari)

⇒ la velocità di reazione (9) è una "misura globale" delle velocità con cui evolvono gli stadi elementari  
 ⇒ gli ordini di reazione non coincidono con i coefficienti stocheiometrici

- ) In una reazione complessa, tipicamente, la velocità di reazione coincide con quella dello stadio elementare più lento (stadio determinante)
- ) In reazioni elementari gli ordini di reazione coincidono con i coefficienti stocheiometrici  
 ⇒ l'ordine totale di reazione definisce il n° di molecole che partecipano all'atto elementare di reazione (molecolarità)

(6)

- o) la velocità di reazione della generica reazione reversibile:



può essere espressa come:

$$\dot{r} = \underbrace{r_f}_{\begin{cases} \text{Velocità} \\ \text{delle reaz.} \\ \text{diretta} \\ (\text{forward}) \end{cases}} - \underbrace{r_b}_{\begin{cases} \text{Velocità} \\ \text{delle reaz.} \\ \text{inversa} \\ (\text{backward}) \end{cases}} \quad (11)$$

dove

$$r_f = k_f C_A^p C_B^q C_C^r \quad (12)$$

$$r_b = k_b C_L^s C_M^t C_N^u$$

$k_f$  : costante della reazione diretta

$k_b$  : costante della reazione inversa

- In condizioni di equilibrio deve essere:

$$\dot{r} = 0$$

$$\Rightarrow r_f = r_b \quad (13)$$

cioè deve sussistere la seguente condizione: (7)

$$k_f C_A^p C_B^q C_C^r = k_b C_L^s C_M^t C_N^u \quad (14)$$

ovvero:

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{C_L^s C_M^t C_N^u}{C_A^p C_B^q C_C^r} \quad (15)$$

o) la relazione (15) non rappresenta una costante di equilibrio, ma bensì una condizione di congruenza (consistenza termodinamica)

Nota: i) nell'eqn (15) le concentrazioni che compariscono al secondo membro sono concentrazioni di equilibrio

ii) se gli ordini di reazione sono uguali ai coefficienti stechiometrici (tipico delle reazioni elementari)  
allora

$$\frac{k_f}{k_b} = K_{eq} !! \quad (16)$$

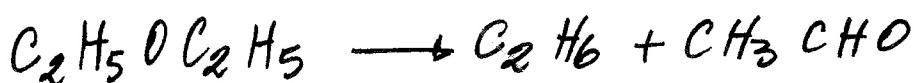
## o) Reazioni elementari e globali

(8)

Le reazioni globali prescindono dal reale meccanismo con cui la reazione evolve

→ forniscono semplicemente una descrizione globale della trasformazione chimica in esame

Esempio: decomposizione dell'etere dietilico

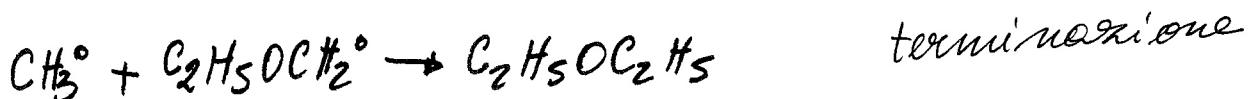
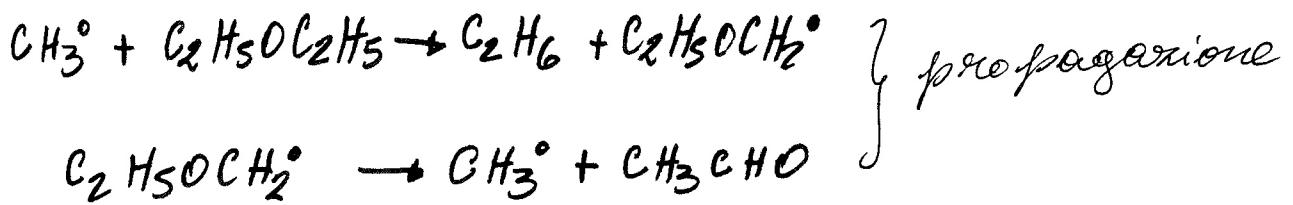


{ (reazione globale)

$r = k_2$  Catene

{ (Velocità di)  
reazione  
globale

In realtà la reazione procede attraverso un meccanismo di reazioni radicaliche elementari (meccanismo a catene) che comporta la formazione di intermedi radicalici molto attivi (tempo di vita corto)



- ) la somma degli sfondi elementari fornisce la reazione globale
- ) le specie radicaliche sono molto reattive,  
ovvero si consumano molto velocemente  
(velocità di consumo  $\gg$  velocità di produzione)  
 $\Rightarrow$  nel corso della reazione si mantengono  
a livelli di concentrazione molto  
bassi e costanti  
 $\Rightarrow$  approssimazione pseudo stazionaria  
(intermedio stazionario)  
(molto approssimato di analisi  
di schemi di reazioni)  
complessi
- ) Analisi dettagliata richiede la valutazione  
sperimentale delle composizioni degli intermedi  
radicalici  $\Rightarrow$  via impenscorribile

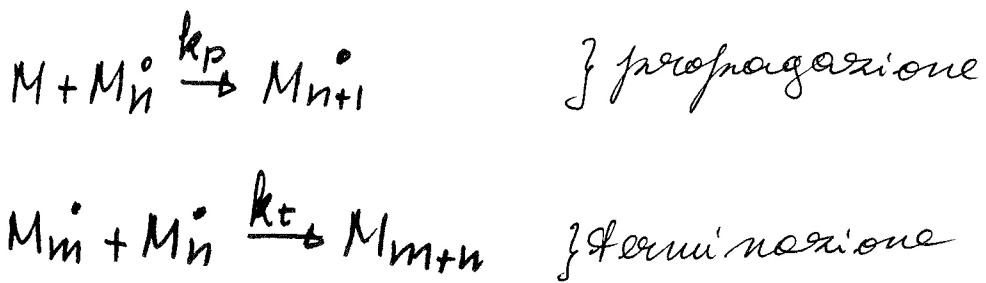
o) schemi complessi di reazioni sono analizzati e semplificati con differenti tecniche:

- i) ipotesi intermedio stazionario;
- ii) analisi di sensitività per identificare le reazioni più importanti;
- iii) tecniche matematiche che si basano sull'analisi degli autovalori, componenti principali (Principal Component Analysis, PCA), valori singolari (singular values), invariant manifolds.  
(queste sono tutte tecniche che permettono di semplificare la descrizione dinamica del processo);
- iv) ipotesi dello stadio lento;
- v) evidenze sperimentali;
- vi) intuito fisico.

► l'obiettivo è di arrivare alle formulazione di espressioni cinetiche che dipendono dalle concentrazione di sostanze chimiche facilmente determinabili (cioè stabili)

(11)

o) Esempio: Reazione di polimerizzazione  
radicalice



Assumendo che tutte le specie radicaliche abbiano la stessa reattività, indipendentemente dalla loro lunghezza, si ottiene:

$$\frac{dM^\bullet}{dt} = 2k_I I - k_t M^\bullet{}^2$$

bilancio sulle specie radicaliche

$$\frac{dM}{dt} = -k_p M \cdot M^\bullet$$

bilancio sul monomero

Se per  $M^\bullet$  si adotta l'ipotesi dell'intermedio stazionario si ha:

$$\frac{dM^\bullet}{dt} = 0 \implies 2k_I I = k_t M^\bullet{}^2$$

$$\implies M^\bullet = \sqrt{2(k_t/k_I) I}$$

(12)

che introdotta nell'eqn. di bilancio sul monomero fornisce la velocità di polimerizzazione globale (cioè la velocità apparente di scomparsa del monomero):

$$\frac{dM}{dt} = - k_p \sqrt{2(k_I/k_t) I} \cdot M$$

Ovvvero:

$$\frac{dM}{dt} = - k_{\text{eff}} \sqrt{I} \cdot M$$

$$k_{\text{eff}} = k_p \sqrt{2(k_I/k_t)}$$

## o) legge di Arrhenius

(13)

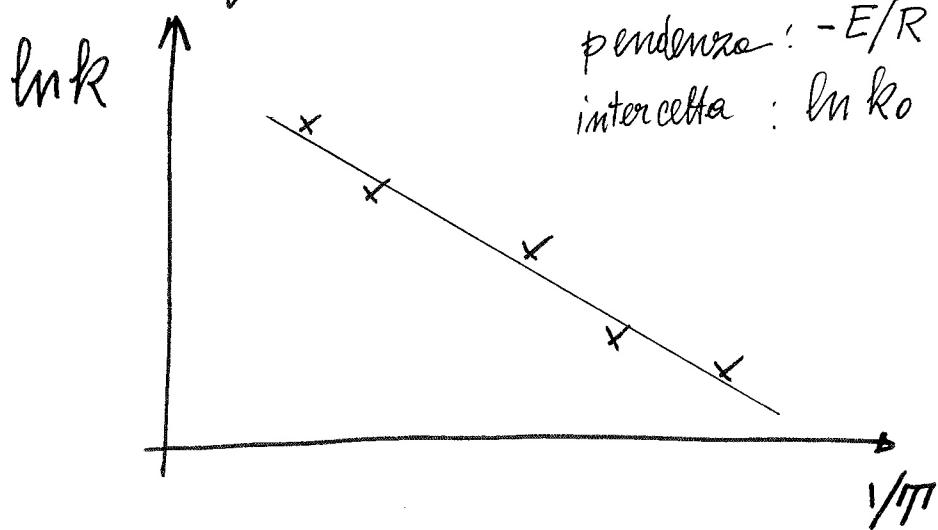
Definisce la dipendenza della costante di reazione (di uno studio elementare) dalla temperatura:

$$k(T) = k_0 e^{-E/RT} \quad (17)$$

$k_0$  : fattore pre-esponenziale (dipende poco da T)

$E$  : energia di attivazione

- Tipicamente, nell'eqn. (17) il termine esponenziale prevale e quindi:



o) Sperimentalmente si possono osservare costanti dalla dipendenza lineare:

i) il meccanismo di reazione cambia  
 $\Rightarrow E_{\text{cambio}}$

ii) la dipendenza di  $k_0$  da  $T$  può diventare significativa (bassi valori di  $E$  e elevata  $T$ )

iii) processi diffusivi interfacce come con quelli cinetici

.) La forma dell'eqn. (17) è supposta da teorie che permettono di avere una stima delle costanti cinematiche di reazioni elementari (in fase omogenee gassose)

i) Teoria delle collisioni :  $k_0 \propto T^{1/2}$

ii) Teoria dello stato di transizione

## o) Esempi di stime delle costanti cinetiche

(15)

Tabella 2.1 — Esempi di calcolo del fattore di frequenza per reazioni bimolecolari\*

Reazione	Intervallo di temperatura K	$A$ (cm <sup>3</sup> /mole s)		
		Sperimentale	Teoria delle collisioni con sfere rigide	Teoria dello stato di transizione
$\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$	500-827	$1,2 \cdot 10^{13}$	$7,4 \cdot 10^{13}$	$0,6 \cdot 10^{13}$
$\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$	523-676	$4,0 \cdot 10^{12}$	$9,3 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{12}$
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	198-230	$8,0 \cdot 10^{11}$	$4,7 \cdot 10^{13}$	$4,4 \cdot 10^{11}$
$\text{F}_2 + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{FCIO}_2 + \text{F}$	227-247	$3,5 \cdot 10^{10}$	$4,7 \cdot 10^{13}$	$8,2 \cdot 10^{10}$
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	300-450	$0,58 \cdot 10^{11}$	$2,6 \cdot 10^{13}$	$0,10 \cdot 10^{10}$

\*D.R. Herschbach, H.S. Johnston, K.S. Pitzer, R.E. Powell, J. Chem. Phys. 25, 736 (1956).

•) le reazioni omogenee in fase liquida dipendono da fattori estremamente diversi a quelli coinvolti nelle reazioni in fase gassosa:

► il solvente gioca un ruolo fondamentale:

- solvatazione  $\Rightarrow$  riiduzione delle velocità di reazione

- favorisce la dissociazione  $\Rightarrow$  le specie reagenti sono specie ioniche

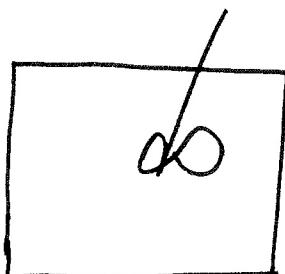
- interazioni specifiche con specie reagenti  $\Rightarrow$  la velocità di reazione varia al variare delle nature del solvente

## •) Reazioni semplici

(16)

Consideriamo un reattore discontinuo  
in cui avvenga una reazione semplice:

$$C_A^0 = C_A(t=0)$$



reattore discontinuo  
a completo miscelamento

d'equazione di bilancio materiale è:

$$\frac{dC_A}{dt} = -r \quad (18)$$

$C_A$ : concentrazione della specie reagente

$r$ : velocità di reazione (riportata all'unità  
di volume)

Note: l'equazione (18) presuppone che il volume  
di reazione rimanga costante

i) Reazione di ordine 0 (tipica di cinetiche globali)

$$r = k \quad (19)$$

e quindi la soluzione dell'eqn (18) fornirebbe:

$$\left\{ C_A = C_A^0 - kt \right\} \quad (20)$$

$\Rightarrow C_A$  diminuirebbe linearmente con t  
cosa succede per  $t > 1/k$  ??

ii) reazione di ordine 1 (reazione elementare monomolecolare) ( $A \rightarrow B$ )

$$r = k C_A \quad (21)$$

e la soluzione dell'eqn. (18) è:

$$\left\{ C_A = C_A^0 e^{-kt} \right\} \quad (22)$$

ovvero

$$\left\{ \ln(C_A/C_A^0) = -kt \right\} \quad (23)$$

iii) reazione del 2° ordine (reazione elementare bimolecolare)



$$r = k C_A^2 \quad (24)$$

(18)

e la soluzione dell'eqn (18) è:

$$\left\{ \frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_A^0} + kt \right\} \quad (25)$$



$$r = k C_A C_B \quad (26)$$

In questo caso dovremmo scrivere l'eqn (18)  
anche per la specie B:

$$\frac{d C_B}{dt} = - k C_A C_B \quad (18 \cdot 1)$$

notate che sottraendo membro a membro  
le eqns. (18) e (18 · 1) si ottiene:

$$\frac{d C_A}{dt} - \frac{d C_B}{dt} = 0$$

ovvero

(19)

$$C_A - C_B = \text{cost}$$

cioè:

$$\boxed{C_A - C_B = C_A^0 - C_B^0} \quad (27)$$

- o) l'eqn (27) mi dice che nel corso della reazione le concentrazioni di A e B <sup>non</sup> variano in modo indipendente
- o) da' equazione (27) definisce il cosiddetto invariante chimico
- o) dalla eqn (27) si ricava:

$$C_B = C_A + C_B^0 - C_A^0 \quad (28)$$

e quindi

$$R = k C_A (C_A + C_B^0 - C_A^0) \quad (29)$$

che sostituita nell'eqn. (18) fornisce alle seguenti soluzioni (valide per  $C_A^0 \neq C_B^0$ ):

(20)

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = \ln\left(\frac{C_A^0}{C_{B0}^0}\right) - (C_B^0 - C_A^0) k t \quad (30)$$

Cosa succede se  $C_A^0 = C_B^0$  ??

•) tempo di rilassamento,  $t$ : intervallo di tempo corrispondente ad una diminuzione di  $C_A$  ad un valore pari al 36.8% del valore iniziale,  $C_A^0$ , ovvero:

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_A^0}\right) = -1 \text{ a } t=t$$

per una cinetica del 1° ordine:

$$t = 1/R \quad (31)$$

•) tempo di dimezzamento,  $t_{1/2}$  ("half-time"): tempo richiesto per ridurre del 50% il valore iniziale di concentrazione, ovvero:

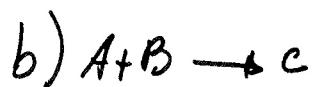
$$C_A/C_A^0 = 0.5 \text{ per } t=t_{1/2}$$

(21)

i) cinetica di  
ordine  $\phi$  :  $t_{1/2} = C_A^0 / 2k$

ii) cinetica del :  $t_{1/2} = \ln 2 / k$   
° ordine

iii) cinetica dell : a)  $A \rightarrow B$   
2° ordine  $t_{1/2} = \frac{1}{k C_A^0}$



$$t_{1/2} = \frac{1}{k(C_A^0 - C_B^0)} \ln \left\{ \frac{C_B^0}{(2C_B^0 - C_A^0)} \right\}$$

• Nota che  $k$  è più approssimato per  
una cinetica del 1° ordine  
 $\Rightarrow$  fornisce una stima diretta  
del tempo caratteristico

(20)

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_B}\right) = \ln\left(\frac{C_A^0}{C_B^0}\right) - (C_B^0 - C_A^0)kt \quad (30)$$

Cosa succede se  $C_A^0 = C_B^0$  ??

- ) tempo di rilassamento,  $\tau$ : intervallo di tempo corrispondente ad una diminuzione di  $C_A$  ad un valore pari al 36.8% del valore iniziale,  $C_A^0$ , ovvero:

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_A^0}\right) = -1 \text{ a } t=\tau$$

per una cinetica del 1° ordine:

$$\tau = 1/R \quad (31)$$

- ) tempo di dimezzamento,  $t_{1/2}$  : tempo richiesto per ridurre del 50% il valore iniziale di concentrazione, ovvero:  
 $C_A/C_A^0 = 0.5$  per  $t=t_{1/2}$

(21)

i) cinetica di  
ordine  $\phi$  :  $t_{1/2} = C_A^0 / 2k$

ii) cinetica del  
° ordine :  $t_{1/2} = \ln 2 / k$

iii) cinetica del : a)  $A \rightarrow B$   
2° ordine  $t_{1/2} = \frac{1}{k C_A^0}$

b)  $A + B \rightarrow c$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k(C_A^0 - C_B^0)} \ln \left\{ \frac{C_B^0}{(2C_B^0 - C_A^0)} \right\}$$

• Nota che  $k'$  è più appropriato per  
una cinetica del 1° ordine  
 $\Rightarrow$  fornisce una stima diretta  
del tempo caratteristico