

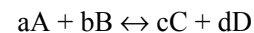
Cinetica chimica

Studia la velocità ed i meccanismi con cui avvengono le reazioni chimiche.

Velocità con cui varia la concentrazione dei reagenti o dei prodotti nel tempo: scomparsa dei reagenti e comparsa dei prodotti

1

Per una reazione generica la velocità v viene definita come



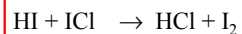
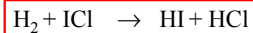
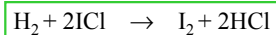
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

I segni - indicano la scomparsa dei reagenti

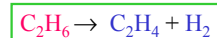
I segni + indicano la comparsa dei prodotti

2

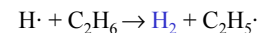
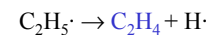
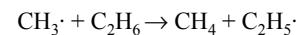
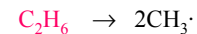
In genere una **reazione chimica bilanciata** non rispetta il vero meccanismo della reazione da cui deriva la cinetica del processo e che viene descritto dalle **reazioni elementari**



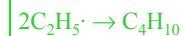
3



Reazione Radicalica



Reazione di Terminazione



4

Espressione della Velocità per una Reazione Elementare



$$v = k [A]^a [B]^b$$

k = costante di velocità, dipende dalla temperatura e dalla energetica del processo

a e b , coefficienti stechiometrici della reazione elementare, sono definiti **ordine della reazione** rispetto ai reagenti A e B e dipendono dal meccanismo della reazione stessa

5

Reazione Elementare del Primo ordine (1)



$$v = -\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k_1[R]$$

k_1 ha dimensioni di s^{-1}

Integrando rispetto al tempo e considerando:
Condizioni al contorno : $t = 0$ si ha $[R] = R_0$ e $[P] = 0$,

$$\int_{R_0}^{R(t)} \frac{dR(t)}{R(t)} = -\int_0^t k_1 dt$$

NB Si omettono le parentesi quadre che descrivono la concentrazione solo per comodità

6

Reazione Elementare del Primo ordine (2)

$$R(t) = R_0 \exp(-k_1 t)$$

La conc. di reagente decade esponenzialmente nel tempo

Utilizzando la legge di bilancio di massa si ha:

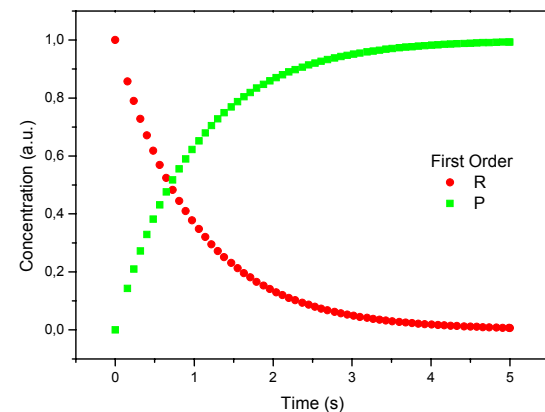
$$P(t) = R_0 - R(t)$$

La conc. di prodotto cresce esponenzialmente nel tempo

$$P(t) = R_0 [1 - \exp(-k_1 t)]$$

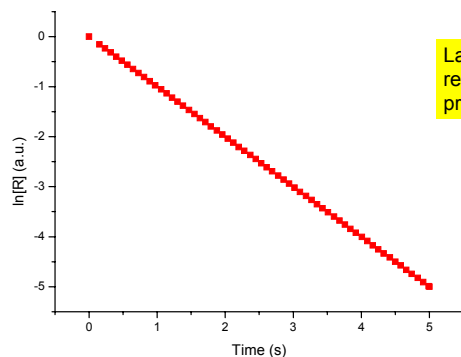
7

Reazione Elementare del Primo ordine (3)



8

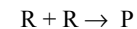
Reazione Elementare del Primo ordine (4)



La pendenza della retta è proporzionale a k_1

9

Reazione Elementare del Secondo ordine (1)



$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [R]^2$$

k_2 ha dimensioni di $(l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$

Integrando rispetto al tempo e considerando:
Condizioni al contorno : $t = 0$ si ha $[R] = R_0$ e $[P] = 0$,

$$\frac{1}{2} \int_{R_0}^{R(t)} \frac{dR(t)}{R^2(t)} = - \int_0^t k_2 dt$$

NB Si omettono le parentesi quadre che descrivono la concentrazione solo per comodità

10

Reazione Elementare del Secondo ordine (2)

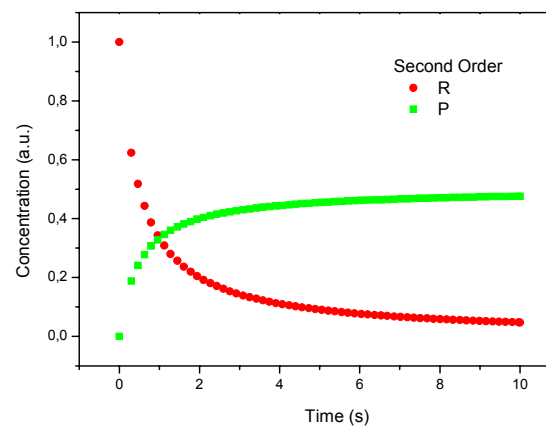
$$\frac{1}{R(t)} = \frac{1}{R_0} + 2k_2 t \Rightarrow R(t) = \frac{R_0}{1 + 2R_0 k_2 t}$$

$$P(t) = \frac{1}{2}(R_0 - R(t))$$

$$P(t) = \frac{1}{2} \frac{R_0}{\left(1 + \frac{1}{2R_0 k_2 t}\right)}$$

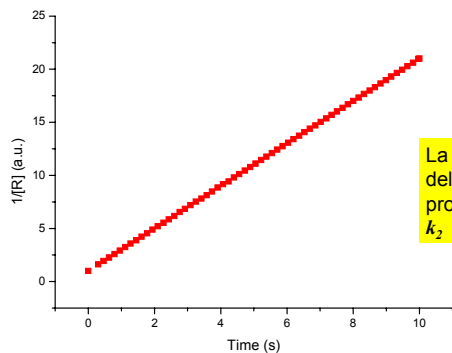
11

Reazione Elementare del Secondo ordine (3)



12

Reazione Elementare del Secondo ordine (4)



13

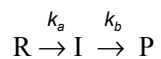
Tempi di dimezzamento $t_{1/2}$

Tempo necessario affinché la concentrazione di reagente risulti dimezzata

| Ordine | $t_{1/2}$ |
|---------|-----------------|
| Zero | $[R]_0/2k_0$ |
| Primo | $\ln 2/k_1$ |
| Secondo | $1/(2k_2[R]_0)$ |

14

Reazioni Elementari Consecutive (1)



$$\begin{aligned} \frac{dR(t)}{dt} &= -k_a R(t) \\ \frac{dI(t)}{dt} &= +k_a R(t) - k_b I(t) \\ \frac{dP(t)}{dt} &= k_b I(t) \end{aligned}$$

15

Reazioni Elementari Consecutive (2)

Integrando rispetto al tempo e considerando: Condizioni al contorno : $t = 0$ si ha $[R] = R_0$ e $[P] = [I] = 0$,

$$R(t) = R_0 \exp(-k_a t)$$

Sostituendo $R(t)$ nella seconda equazione differenziale, si ottiene $I(t)$:

$$I(t) = \frac{k_a}{k_b - k_a} [\exp(-k_a t) - \exp(-k_b t)] R_0$$

16

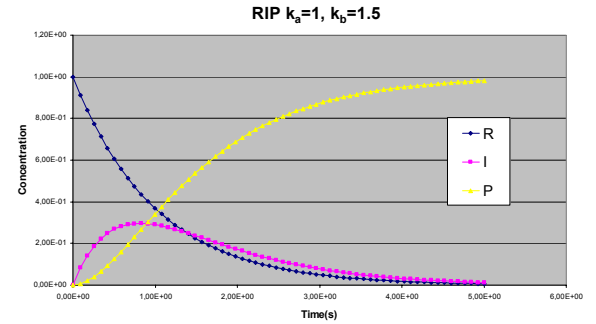
Reazioni Elementari Consecutive (3)

Facendo uso della legge di azione di massa, si ha:

$$P(t) = \frac{R_0 - R(t) - I(t)}{1 + \frac{k_a \exp(-k_b t) - k_b \exp(-k_a t)}{k_b - k_a}} R_0$$

17

Reazioni Elementari Consecutive (4)



18

Reazioni Elementari Consecutive (5)

Approssimazione: ipotesi dello stato stazionario

$$\frac{dI(t)}{dt} = 0$$

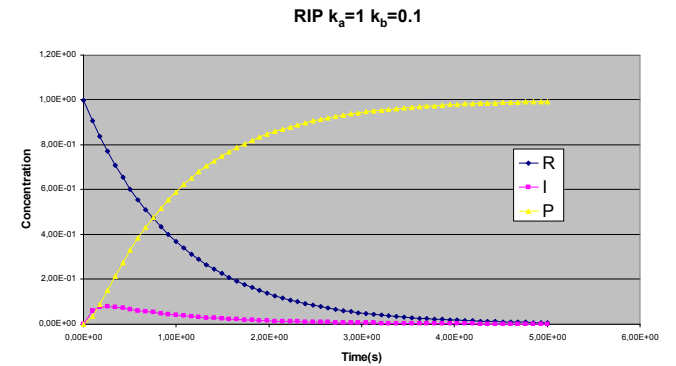
$$I = \frac{k_a}{k_b} R \quad \rightarrow \quad \frac{dP(t)}{dt} = k_b I = k_a R(t)$$

$$R(t) = R_0 \exp(-k_a t)$$

$$P(t) = R_0 [1 - \exp(-k_a t)]$$

19

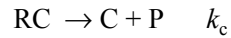
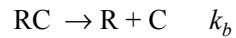
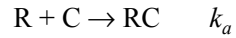
Reazioni Elementari Consecutive (6)



20

Meccanismo di reazione catalitico (1)

a.k.a. Reazione di Michaelis-Menten o cinetica enzimatica



In genere $[R]_0$ è molto maggiore di $[C]_0$

21

Meccanismo di reazione catalitico (2)

$$\begin{aligned}\frac{dR(t)}{dt} &= -k_a R(t)C(t) + k_b RC(t) \\ \frac{dRC(t)}{dt} &= k_a R(t)C(t) - (k_b + k_c)RC(t) \\ \frac{dC(t)}{dt} &= -k_a R(t)C(t) + (k_b + k_c)RC(t) \\ \frac{dP(t)}{dt} &= k_c RC(t)\end{aligned}$$

Questo sistema di equazioni non è risolvibile analiticamente

22

Meccanismo di reazione catalitico (3)

Si applica l'approssimazione dello stato stazionario alla specie RC:

$$\frac{dRC(t)}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad RC = \frac{k_a}{k_b + k_c} R * C$$

$$C = C_0 - RC$$

$$\downarrow$$
$$RC = \frac{k_c k_a C_0 R}{k_b + k_c + k_a R}$$

Sostituendo RC nell'equazione differenziale che descrive la variazione della concentrazione del prodotto nel tempo si ha:



23

Meccanismo di reazione catalitico (4)

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{k_c R(t)}{k_M + R(t)} \quad k_M = \frac{k_b + k_c}{k_a}$$

A) Se $k_M \ll R(t)$

$$\frac{dP(t)}{dt} = k_c C_0 \quad P(t) = k_c C_0 t$$

In questo caso si ha una reazione di ordine zero e la velocità raggiunta dalla reazione è costante e coincide con la velocità massima

24

Meccanismo di reazione catalitico (5)

A) Se $k_M \gg R(t)$

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{k_C}{k_M} C_0 R(t) \quad \frac{dR(t)}{dt} = -\frac{k_C}{k_M} C_0 R(t)$$

$$R(t) = R_0 \exp\left(-\frac{k_C}{k_M} C_0 t\right) \quad P(t) = R_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{k_C}{k_M} C_0 t\right)\right]$$

In questo caso si ha una reazione di primo ordine e la velocità della reazione diminuisce al procedere della reazione

25

Esperienza di Laboratorio (1)

Per inserire i dati nel programma **kintecus** si utilizza il programma **INPUT** che prepara i file di input MODEL.DAT, PARM.DAT e SPECIES.DAT

I dati da inserire sono:

- Ordine della reazione che si vuole simulare
- Costante o costanti di velocità del processo che si vuole simulare
- Concentrazione iniziale di reagenti e prodotti
- Tempo globale per cui si lascia decorrere la reazione

Dopo aver inserito tali dati si fa girare il programma kintecus.exe, dando il comando

./kintecus.exe

Questo programma esegue la soluzione numerica delle equazioni differenziali

26

Esperienza di Laboratorio (2)

Il programma kintecus fornisce come output un file di nome **OUTPUT.DAT**, che è formato da una serie di colonne che contengono:

tempo , R(t) , P(t) , Temperatura

tempo , R(t) , C(t) , RC(t) , P(t) , Temperatura

Ricordarsi di **copiare tale file in un file con un nome nuovo**, qualora si voglia tenere in memoria i risultati della simulazione, poichè ogni volta che kintecus gira, riscrive il file OUTPUT.DAT

Per visualizzare i risultati si usa **matlab**

27

Esperienza di Laboratorio (3)

Istruzioni per **MATLAB**

- Si carica il file OUTPUT.DAT (o suo analogo rinominato) con il comando **import data** creando così una matrice
- Si generano dei vettori dalla matrice attraverso il comando: **X=output(:,n)** dove output è il nome della matrice in cui sono stati importati i dati ed n è la colonna che si vuole copiare
- Si usa il comando **plot(X,Y)** per visualizzare il grafico dove X è la colonna che dà da ascissa e Y da ordinata. Per ottenere grafici con più curve inserite si usa il comando **plot(X,Y,X,Z)**

28

Esperienza di Laboratorio (4)

1. Reazione elementare del **primo ordine** con una certa costante di velocità iniziale a scelta dello studente e usando due concentrazioni iniziali diverse per il reagente. La concentrazione iniziale di prodotto va posta uguale a zero. Lo studente dovrà verificare che si ha un decadimento esponenziale del reagente ed una crescita esponenziale del prodotto. Inoltre deve calcolarsi il tempo di dimezzamento e vedere come varia al variare della concentrazione iniziale di reagente.
2. Reazione elementare del **secondo ordine** con una certa costante di velocità iniziale a scelta dello studente e usando due concentrazioni iniziali diverse per il reagente. La concentrazione iniziale di prodotto va posta uguale a zero. Lo studente dovrà verificare che si ha un decadimento del reagente ed una crescita del prodotto che rispettino quanto previsto dai calcoli analitici. Inoltre deve calcolarsi il tempo di dimezzamento e vedere come varia al variare della concentrazione iniziale di reagente.

29

Esperienza di Laboratorio (4)

3. Meccanismo di **reazione catalitico**. Il docente fornisce una serie di dati "sperimentali" relativi alle concentrazioni nel tempo di specie che danno luogo ad una reazione con meccanismo catalitico, come pure alcune delle costanti di velocità delle reazioni considerate. Attraverso l'uso di Kintecus lo studente deve riuscire a simulare i dati forniti e ottenere i parametri che non gli sono stati forniti (incogniti).

Si fa notare che la scelta del tempo globale per cui si segue la reazione deve essere fatta in modo tale da aver raggiunto la fine della reazione

30