

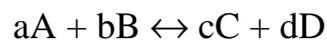
Cinetica chimica

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



velocità

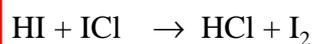
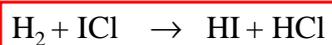
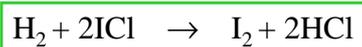
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

I segni - indicano la scomparsa dei reagenti

I segni + indicano la comparsa dei prodotti

2

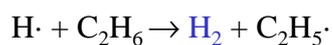
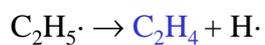
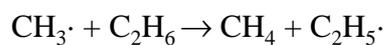
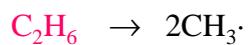
In genere una **reazione chimica bilanciata** non rispecchia il vero meccanismo della reazione da cui deriva la cinetica del processo e che viene descritto dalle **reazioni elementari**



3



Reazione Radicalica



Reazione di Terminazione



4

Espressione della Velocità per una Reazione Elementare



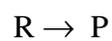
$$v = k [A]^a [B]^b$$

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:

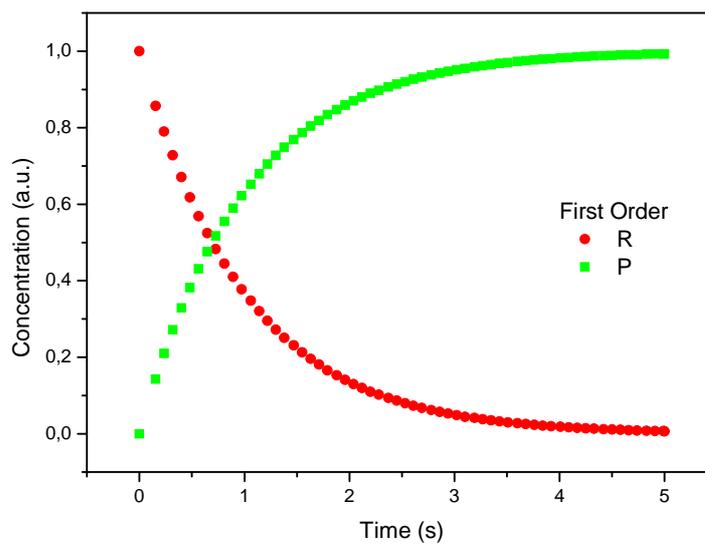
$$P(t) = R_0 - R(t)$$

La conc. di prodotto cresce esponenzialmente nel tempo

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

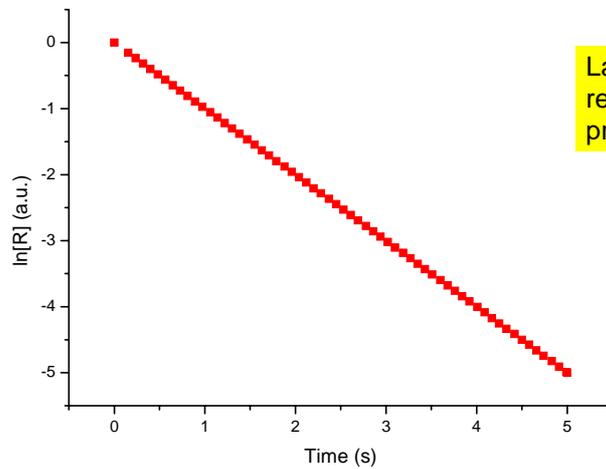
7

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)

$$\frac{1}{R(t)} = \frac{1}{R_0} + 2k_2t \quad \Rightarrow \quad R(t) = \frac{R_0}{1 + 2R_0k_2t}$$

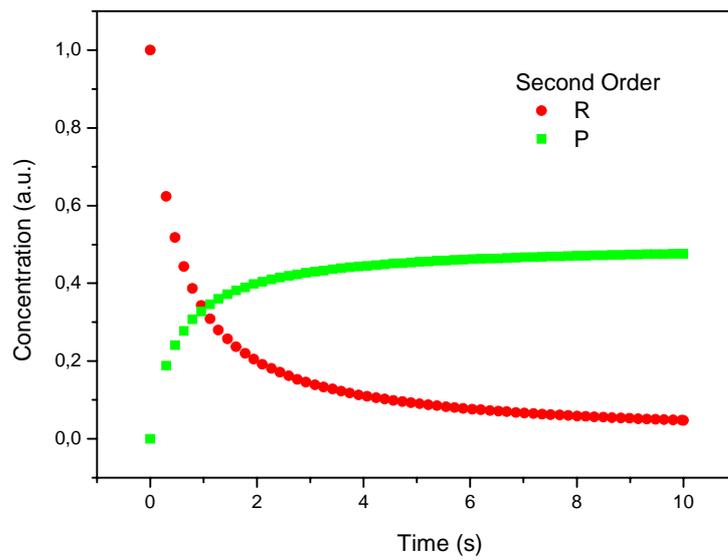
$$P(t) = \frac{1}{2}(R_0 - R(t))$$



$$P(t) = \frac{1}{2} \frac{R_0}{\left(1 + \frac{1}{2R_0k_2t}\right)}$$

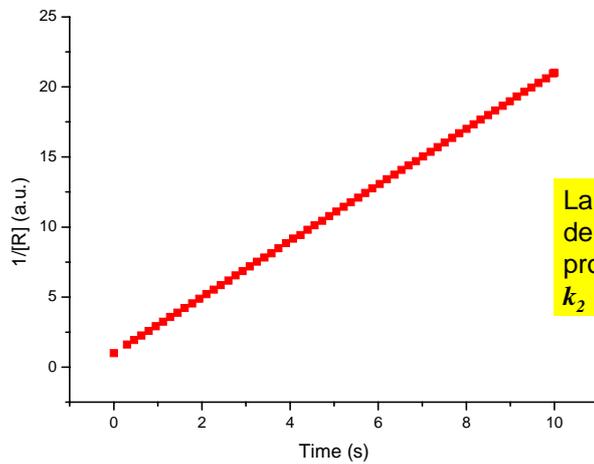
11

Reazione Elementare del Secondo ordine (3)



12

Reazione Elementare del Secondo ordine (4)



13

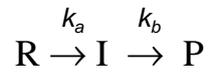
Tempi di dimezzamento $t_{1/2}$

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

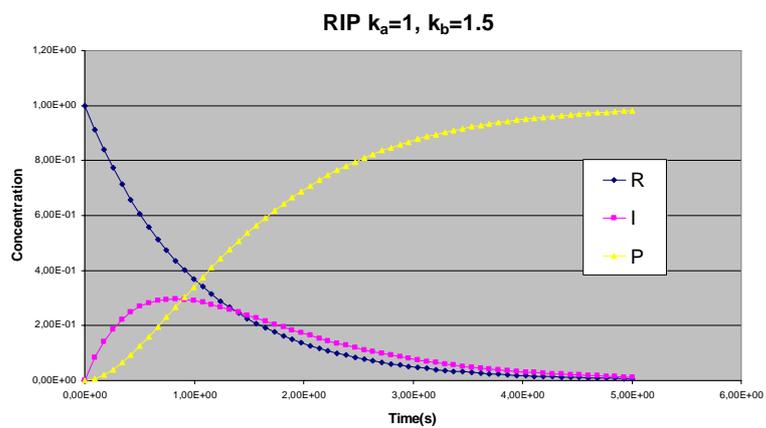
Reazioni Elementari Consecutive (3)

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

$$\begin{aligned} P(t) &= R_0 - R(t) - I(t) \\ &= \left[1 + \frac{k_a \exp(-k_b t) - k_b \exp(-k_a t)}{k_b - k_a} \right] R_0 \end{aligned}$$

17

Reazioni Elementari Consecutive (4)



18

Reazioni Elementari Consecutive (5)

Approssimazione: ipotesi dello stato stazionario

$$\frac{dI(t)}{dt} = 0$$
$$I = \frac{k_a}{k_b} R$$
$$\frac{dP(t)}{dt} = k_b I = k_a R(t)$$

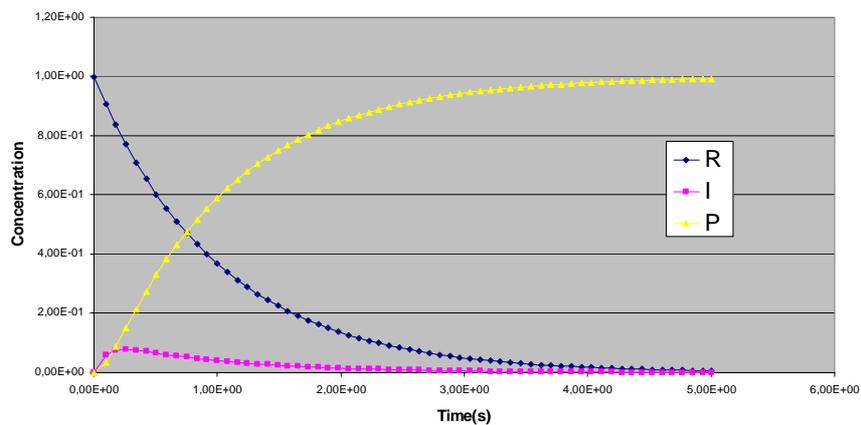
$$R(t) = R_0 \exp(-k_a t)$$

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

19

Reazioni Elementari Consecutive (6)

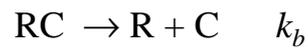
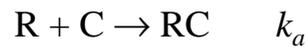
RIP $k_a=1$ $k_b=0.1$



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)

$$\frac{dR(t)}{dt} = -k_a R(t)C(t) + k_b RC(t)$$

$$\frac{dRC(t)}{dt} = k_a R(t)C(t) - (k_b + k_c)RC(t)$$

$$\frac{dC(t)}{dt} = -k_a R(t)C(t) + (k_b + k_c)RC(t)$$

$$\frac{dP(t)}{dt} = k_c RC(t)$$

Questo sistema di equazioni non è risolvibile analiticamente

22

Meccanismo di reazione catalitico (3)

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

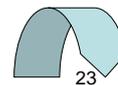
$$\frac{dRC(t)}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad RC = \frac{k_a}{k_b + k_c} R * C$$

$$C = C_0 - RC$$



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

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



Meccanismo di reazione catalitico (4)

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{k_c C_0 R(t)}{k_M + R(t)} \quad k_M = \frac{k_b + k_c}{k_a}$$

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 eseguire le simulazioni saranno utilizzati, se possibile, due programmi: kintecus e CKS.

Questi programmi girano sotto Windows, Linux ed altri sistemi operativi e possono essere reperiti on line ai seguenti indirizzi:

www.kintecus.com

http://almaden.ibm.com/st/computational_science/ck/msim/

Essenzialmente questi programmi risolvono in maniera numerica il problema imposto nel calcolo cinetico. Il metodo di calcolo numerico adottato dai due programmi è diverso. Nel caso di kintecus il programma effettua una vera e propria integrazione numerica delle equazioni differenziali, mentre nel caso di CKS utilizza un approccio stocastico.

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, poiché ogni volta che kintecus gira, riscrive il file OUTPUT.DAT

Per visualizzare i risultati si usa **matlab**

27

Esperienza di Laboratorio (2)

KINTECUS

Per girare sotto Windows il Programma Kintecus si avvale di un interfaccia costituita dai fogli del programma Excel.

Nei fogli Excel sono raccolti i dati che vengono poi inviati all'eseguibile kintecus.exe come pure i dati di output forniti dal programma.

Nel seguito sono riportati alcuni di questi fogli per la versione 3.2 di kintecus. Nella versione attuale 3.9 vi sono parziali modifiche.

28

Microsoft Excel - SecondOrd

File Modifica Visualizza Inserisci Formato Strumenti Dati Finestra ? Adobe PDF

Digitare una domanda.

B10 R+R=>P

#	Reaction	Comments			
1	Model Description Spreadsheet				
2	# Reactions can be entered in as				
3	# k				
4	1.2345	A+B=>C			
5	#				
6	OR				
7	#				
8	# A	T+m	Ea	Reaction	Comments
9	50600	2.67	6290	O+H2=OH+H	KLEMM,ET AL
10	1 R+R=>P				
11					
12					
13					
14					
15	# do not remove this END				
16	END				
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					
25					
26					
27					
28					
29					
30					
31					

Pronto

Microsoft Excel - SecondOrd

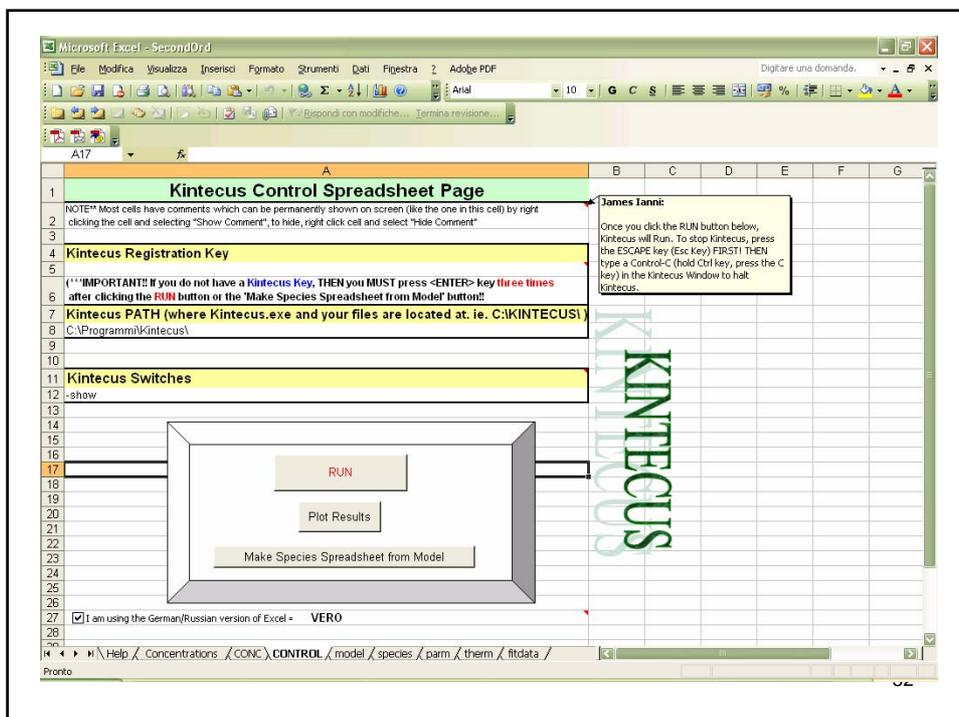
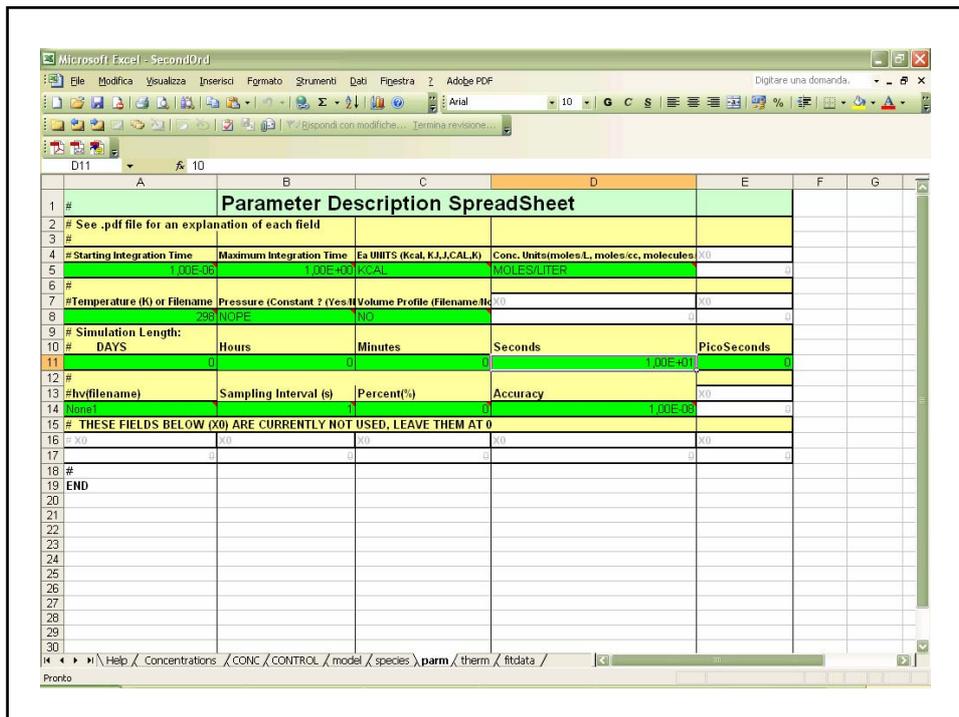
File Modifica Visualizza Inserisci Formato Strumenti Dati Finestra ? Adobe PDF

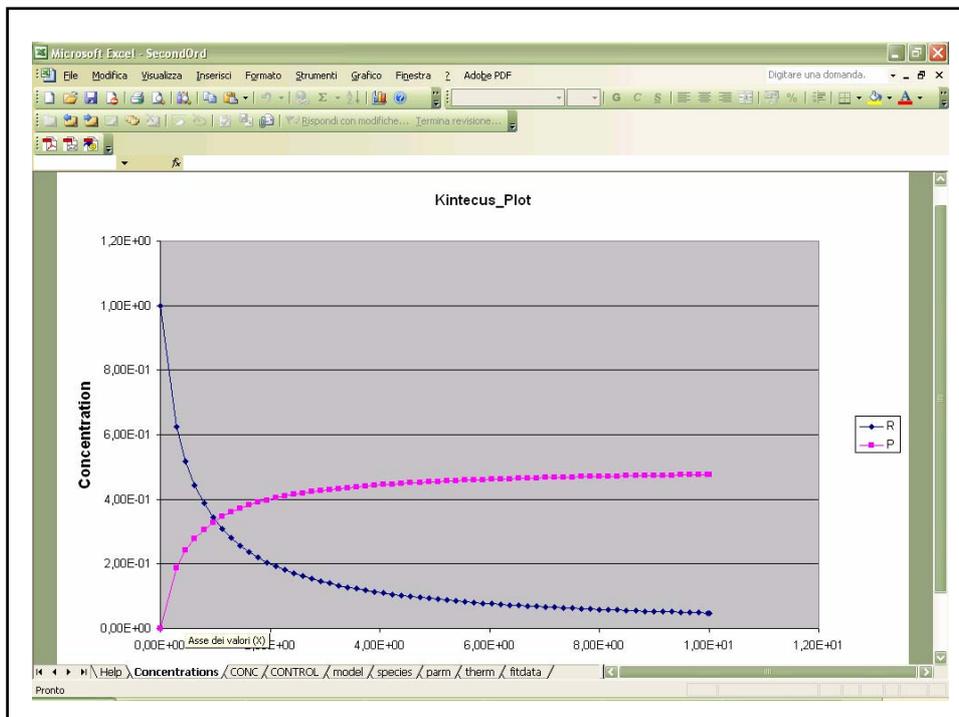
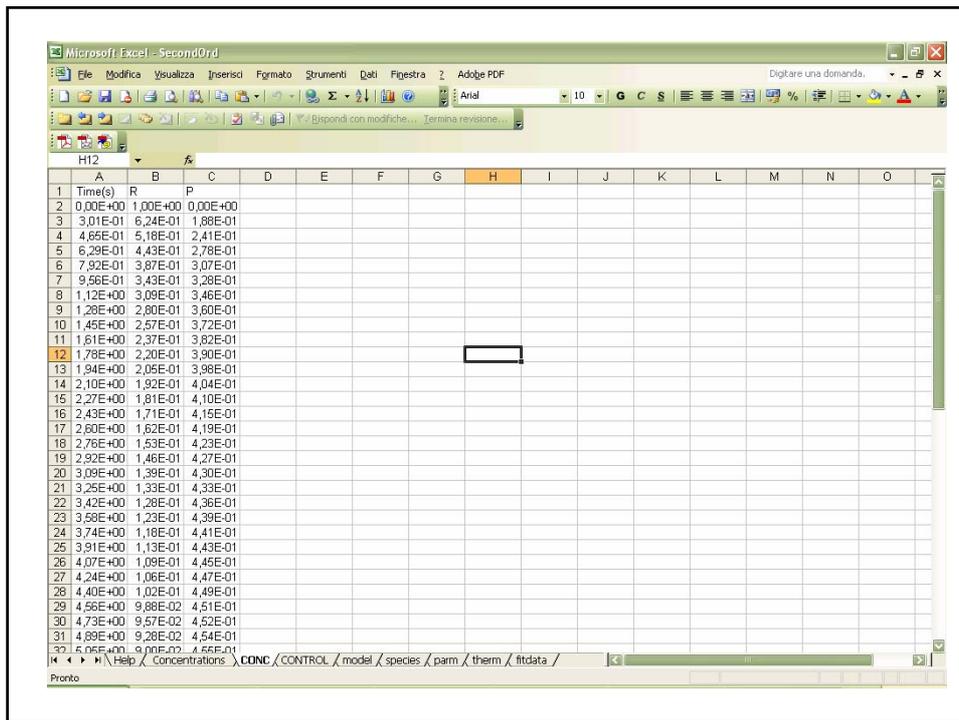
Digitare una domanda.

C4 1

#	Species	Residence Time in CSTR(s)	Initial Conc.	Display Output (Y/N) ?	External Conc.	SSA ? (Y/N)	Constant File? (Filename/# No)	Comments
1	Species Description Spreadsheet							
2	#							
3	R	0	1.00E+00	Y		0 No	No	
4	P	0	0.00E+00	Y		0 No	No	
5	END							
6	#							
7	#							
8	#							
9	#							
10	#							
11	#							
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								
21								
22								
23								
24								
25								
26								
27								
28								
29								
30								
31								

Pronto





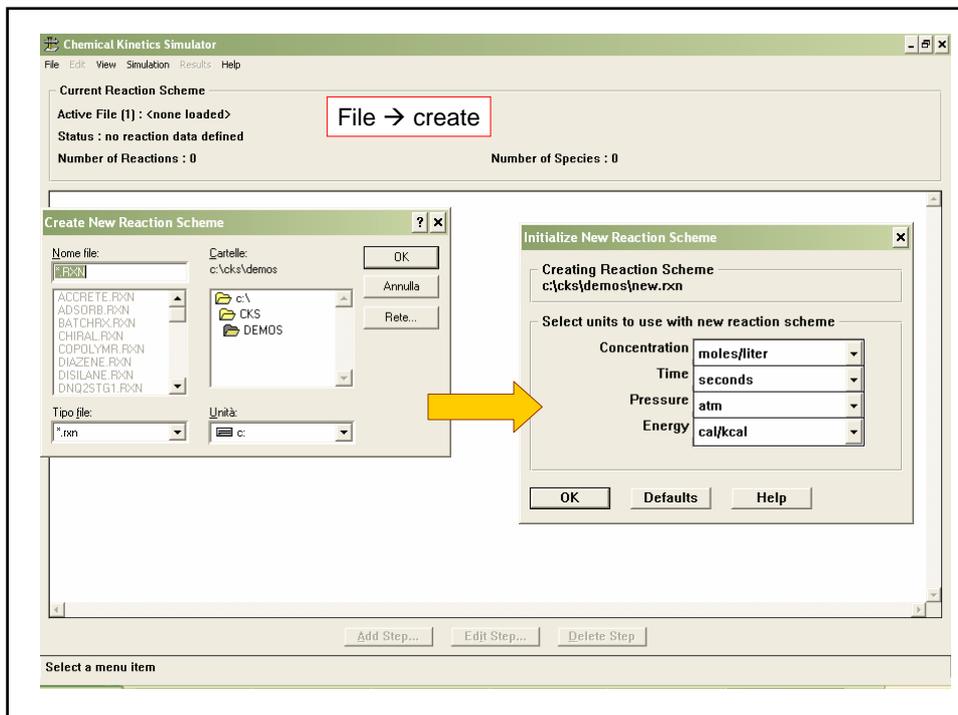
Esperienza di Laboratorio (3)

CKS

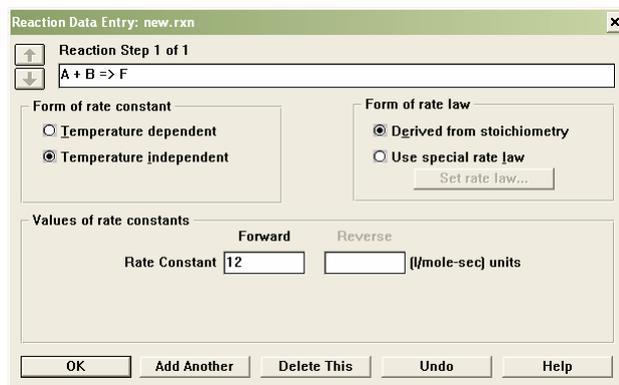
Per girare sotto Windows il Programma CKS si avvale di un interfaccia propria.

E' un sistema estremamente semplice per cui nel seguito verranno indicati solo alcuni comandi essenziali per poter cominciare a lavorare mentre fa parte integrante dell'esperienza di laboratorio provare a destreggiarsi nell'uso di programmi di calcolo shareware come il presente.

35



Edit → Reaction Scheme



Reaction Data Entry: new.rxn

Reaction Step 1 of 1
A + B => F

Form of rate constant
 Temperature dependent
 Temperature independent

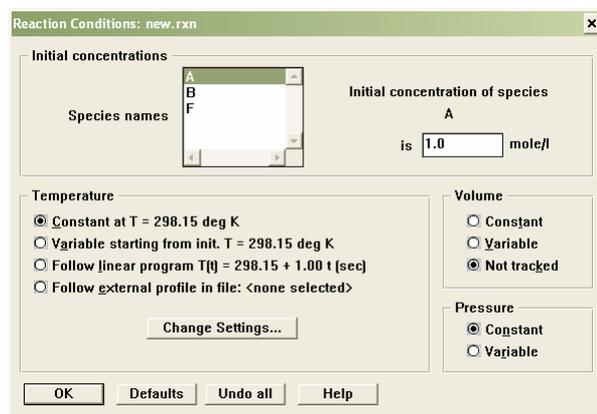
Form of rate law
 Derived from stoichiometry
 Use special rate law
Set rate law...

Values of rate constants
Forward Reverse
Rate Constant (/mole-sec) units

OK Add Another Delete This Undo Help

37

Edit → Reaction Conditions



Reaction Conditions: new.rxn

Initial concentrations
Species names
A
B
F
Initial concentration of species A is mole/l

Temperature
 Constant at T = 298.15 deg K
 Variable starting from init. T = 298.15 deg K
 Follow linear program T(t) = 298.15 + 1.00 t [sec]
 Follow external profile in file: <none selected>
Change Settings...

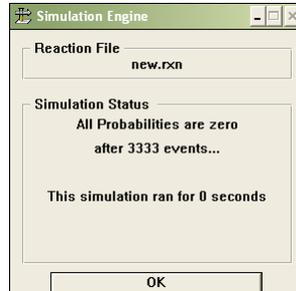
Volume
 Constant
 Variable
 Not tracked

Pressure
 Constant
 Variable

OK Defaults Undo all Help

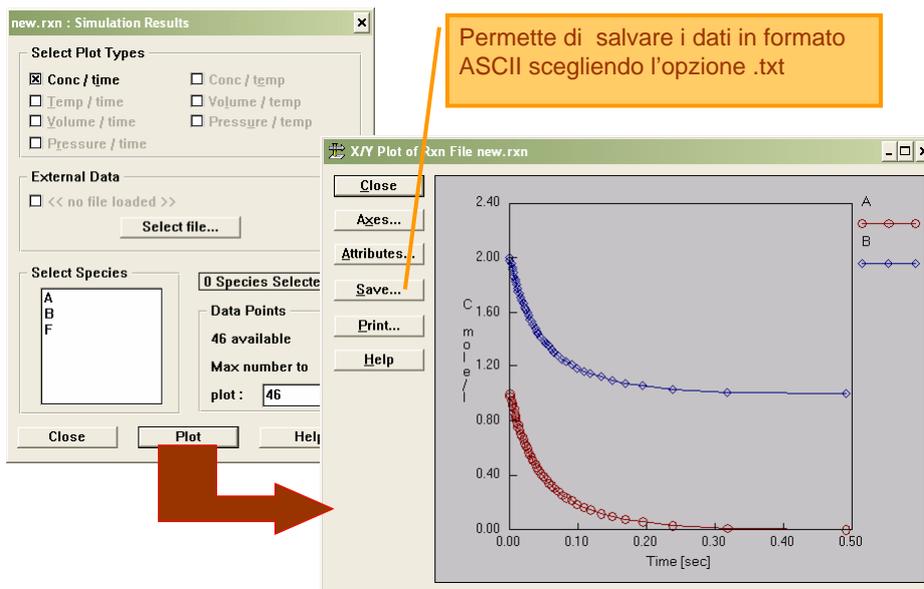
38

Simulation → Start



39

Plot → Start



40

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.

41

Esperienza di Laboratorio (4)

3. **Reazioni elementari consecutive**. Lo studente dovrà effettuare due simulazioni ed individuare la regione di tempi in cui è valida la condizione di stato stazionario per l'intermedio di reazione. Lo studente deve verificare il buon funzionamento del programma di calcolo numerico rispetto alle soluzioni analitiche ottenute risolvendo le equazioni differenziali.
4. **Meccanismo di reazione catalitico**. Lo studente dovrà simulare il meccanismo di reazione con una scelta arbitraria dei parametri iniziali e commentare l'andamento osservato.

42