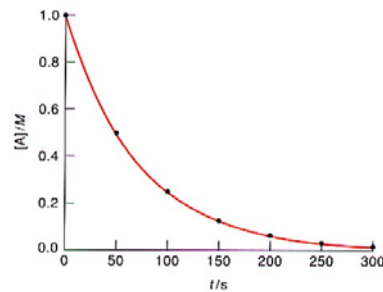




FACOLTA' DI FARMACIA

Cinetica
chimica



C. A. Mattia



Legge di distribuzione di Maxwell

Per un sistema (gas ideale) con particelle di massa m e quindi con funzione di ripartizione $z = (2\pi mkT/h^2)^{3/2}V$ la frazione di particelle con velocità compresa tra c e $c+dc$ è:

$$dn/n_0 = 4\pi c^2 (m/2\pi kT)^{3/2} e^{-mc^2/2kT} dc$$

$$dn/n_0 = P(c)dc$$

$$\frac{dn}{n_0} = \frac{e^{-\frac{mc^2}{2kT}}}{Z} dc$$

C. A. Mattia

2



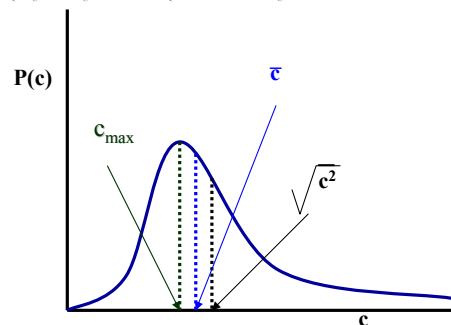
Legge di distribuzione di Maxwell

$$dn/n_0 = P(c)dc$$

$$c_{\max} \Rightarrow \partial P(c)/\partial c = 0 \quad c_{\max} = (2kT/m)^{1/2}$$

$$\langle c \rangle = \int cP(c)dc = (8kT/\pi m)^{1/2} = 2/\pi^{1/2} c_{\max} \sim 1,128 c_{\max}$$

$$\langle c^2 \rangle^{1/2} = (\int c^2 P(c)dc)^{1/2} = (3kT/m)^{1/2} = 3/2^{1/2} c_{\max} \sim 1,225 c_{\max}$$

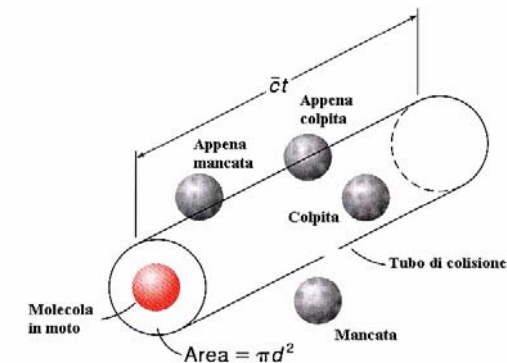


C. A. Mattia

3



Numero di collisioni



$$d = \sigma_A + \sigma_B$$

$$\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$$

$$n_A = [A]$$

$$n_B = [B]$$

in molecole per volume

Il numero di collisioni tra una molecola A e le molecole B è dato dal numero di molecole B colpite nel tempo t .

C. A. Mattia

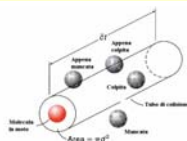
4



Numero di collisioni

$$d = \sigma_A + \sigma_B$$

$$\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$$



$$n_A = [A]$$

$$n_B = [B]$$

in molecole per volume

Nel tempo t A percorre uno spazio ct e l'urto avviene se il centro di B è nel cilindro spazzato da A (tubo di collisione) e quindi a distanza minore della somma dei raggi (d); volume spazzato $= \pi d^2 ct$.

Il numero totale di collisioni nell'unità di tempo è dato dal "volume spazzato" (da particelle di massa ridotta μ che si muovono con velocità relativa media c) per le concentrazioni di A e B .

$$Z = \pi d^2 (8kT/\pi\mu)^{1/2} n_A n_B$$



Velocità di reazione



$$v_{\text{sper}} = K_{\text{sper}} [A][B]$$

$$(K_{\text{sper}} = A e^{-E_a/RT})$$

$$v_{\text{coll}} = Z_{AB} e^{-E_a/RT}$$

($e^{-E_a/RT}$ efficacia urto)

$$A \equiv d^2 (8\pi kT/\mu)^{1/2} = z_{AB}$$

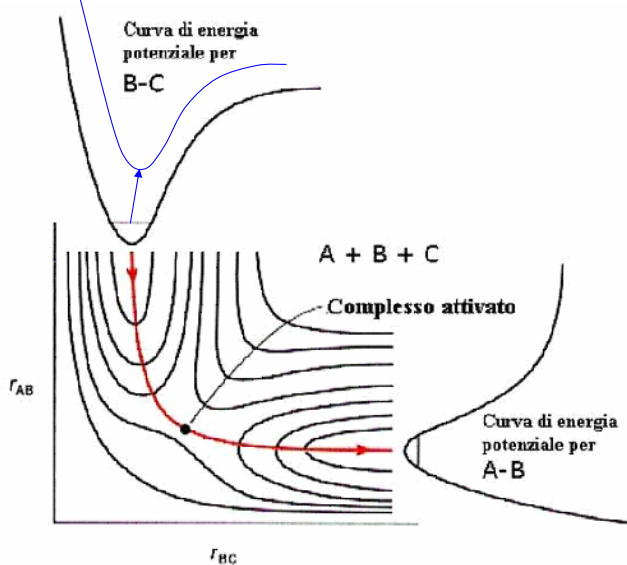
$$K_{\text{coll}} = z_{AB} e^{-E_a/RT}$$

$$K_{\text{sper}} = P z_{AB} e^{-E_a/RT} = P K_{\text{coll}}$$

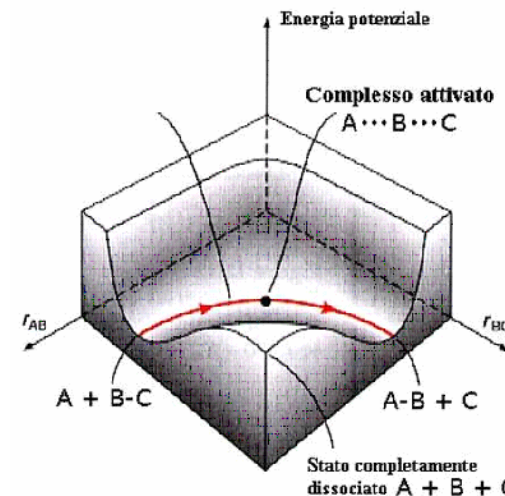
- P (fattore sterico) è in genere molto diverso dall'unità.
- E_a deve essere ricavato sperimentalmente.



Superfici di energia potenziale



Superfici di energia potenziale





Teoria dello stato di transizione



$$K^* = [X^*]/[A][B]$$

$$v_{st} = (kT/h)K^*[A][B]$$

$$K^* = z_{X^*}/z_A z_B$$

$$K_{st} = (kT/h)K^*$$

$$K^* = e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}$$

$$z_{AB} \sim kT/h$$

$$P \sim e^{\Delta S^*/R}$$



Fattore sterico



fr (funzione di ripartizione rotazionale) valori tra 10 e 100

fv (funzione di ripartizione vibrazionale) valori tra 1 e 10

1 ≡ atomo

2 ≡ molecola lineare

3 ≡ molecola non lineare

	n	P	
$A_1 + B_1 = X_2$	1/2	1	1
$A_1 + B_2 = X_2$	-1/2 a 1/2	(fv/fr) ²	10 ⁻²
$A_1 + B_2 = X_3$	0 a 1/2	fv/fr	10 ⁻¹
$A_1 + B_3 = X_3$	-1/2 a 1/2	(fv/fr) ²	10 ⁻²
$A_2 + B_2 = X_2$	-3/2 a 1/2	(fv/fr) ⁴	10 ⁻⁴
$A_2 + B_2 = X_3$	-1 a 1/2	(fv/fr) ³	10 ⁻³
$A_1 + B_3 = X_3$	-3/2 a 1/2	(fv/fr) ⁴	10 ⁻⁴
$A_3 + B_3 = X_3$	-2 a 1/2	(fv/fr) ⁵	10 ⁻⁵

$$K = A e^{-E_a/RT} \quad (\text{Arrhenius})$$

$$K = A_c T^{1/2} e^{-E_a/RT} \quad (\text{collisioni})$$

$$K = A_a T^n e^{-E_a/RT}$$



Reazioni "unimolecolari" meccanismo di Lindmann-Hishelwood



$$d[P]/dt = k_2[A^*]$$

$$d[A^*]/dt = k_1[A]^2 - K_{-1}[A][A^*] - K_2[A^*] \sim 0$$

$$[A^*] = k_1[A]^2 / (K_2 + K_{-1}[A])$$

$$d[P]/dt = k_2 k_1 [A]^2 / (K_2 + K_{-1}[A])$$



Reazioni "unimolecolari" meccanismo di Lindmann-Hishelwood



$$d[P]/dt = k_2 k_1 [A]^2 / (K_2 + K_{-1}[A])$$

ad alte pressioni la (3) predomina sulla (2)

$$(K_{-1}[A][A^*] \gg K_2[A^*]) \quad K_{-1}[A] \gg K_2$$

$$d[P]/dt = (K_1 K_2 / K_{-1}) [A]$$

$$d[P]/dt = K[A] \quad (\text{primo ordine})$$

a basse pressioni la (2) predomina sulla (3)

$$K_2 \gg K_{-1}[A]$$

$$d[P]/dt = K_1 [A]^2 \quad (\text{secondo ordine})$$



Ossidazione monossido di azoto



$$v = K[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad E_a < 0$$



$$d[\text{NO}_2]/dt = 2K_{II}[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

$$d[\text{N}_2\text{O}_2]/dt = K_d[\text{NO}]^2 - K_i[\text{N}_2\text{O}_2] - K_{II}[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] \sim 0$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = K_d[\text{NO}]^2 / (K_i - K_{II}[\text{O}_2])$$

$$K_i \gg K_{II}[\text{O}_2] \Rightarrow [\text{N}_2\text{O}_2] = K_d[\text{NO}]^2 / K_i$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = K_{eq}[\text{NO}]^2 \quad (K_{eq} = K_d/K_i)$$

$$d[\text{NO}_2]/dt = 2K_{II}K_{eq}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$



Ossidazione monossido di azoto



$$v = K[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad E_a < 0$$



$$K_{eq} = [\text{N}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]^2 \quad (K_{eq} = K_d/K_i)$$

$$d[\text{NO}_2]/dt = 2K_{II}K_{eq}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

$$K = K_{II}K_{eq}$$

$$K_{II} = Ae^{-E^*/RT}$$

$$K_{eq} = Be^{-\Delta E/RT}$$

$$(E^* \geq 0)$$

$$E_a = E^* + \Delta E \quad (\Delta E \text{ qualsiasi})$$

$$E_a < 0 \Rightarrow \Delta E < 0 \text{ e } |\Delta E| > E^*$$



Cinetica enzimatica



$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

$$[ES] \sim K_1 / (K_{-1} + K_2)$$

$$[ES] = [E]_0[S] / (K_M + [S])$$

$$K_M = (K_{-1} + K_2) / K_1$$

$$dP/dt = K_2[E]_0[S] / (K_M + [S])$$

$$v_0 = v_{max}[S] / (K_M + [S])$$

$$1/v_0 = K_M/v_{max}[S] + 1/v_{max}$$

