

Cinetica Chimica

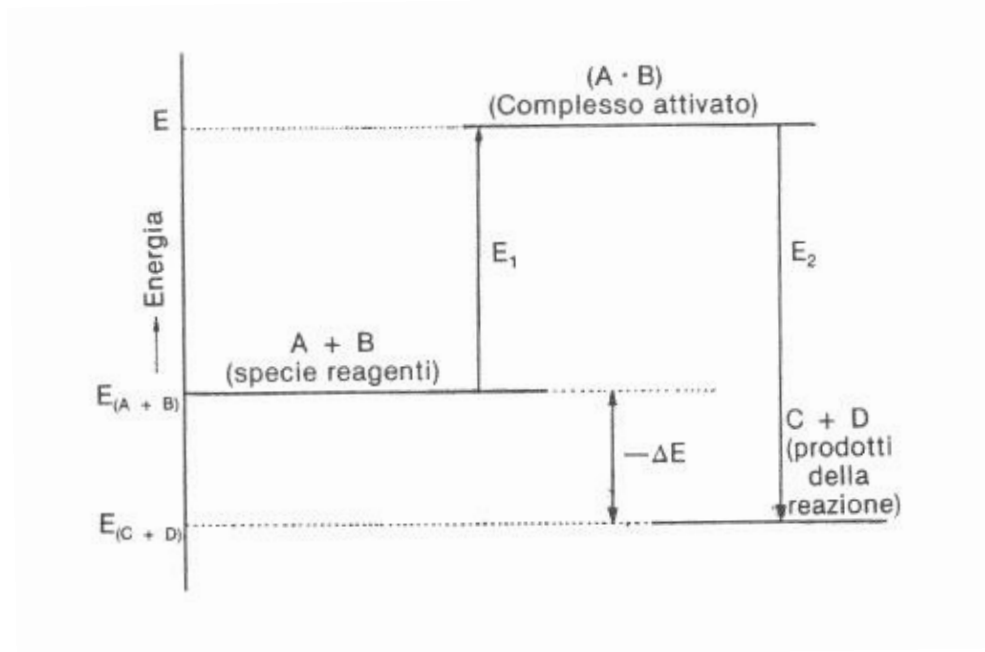
- termodinamica : descrizione dei fenomeni energetici → considerando solo stato iniziale e stato finale
- cinetica chimica : studio della velocità e dei meccanismi di reazione



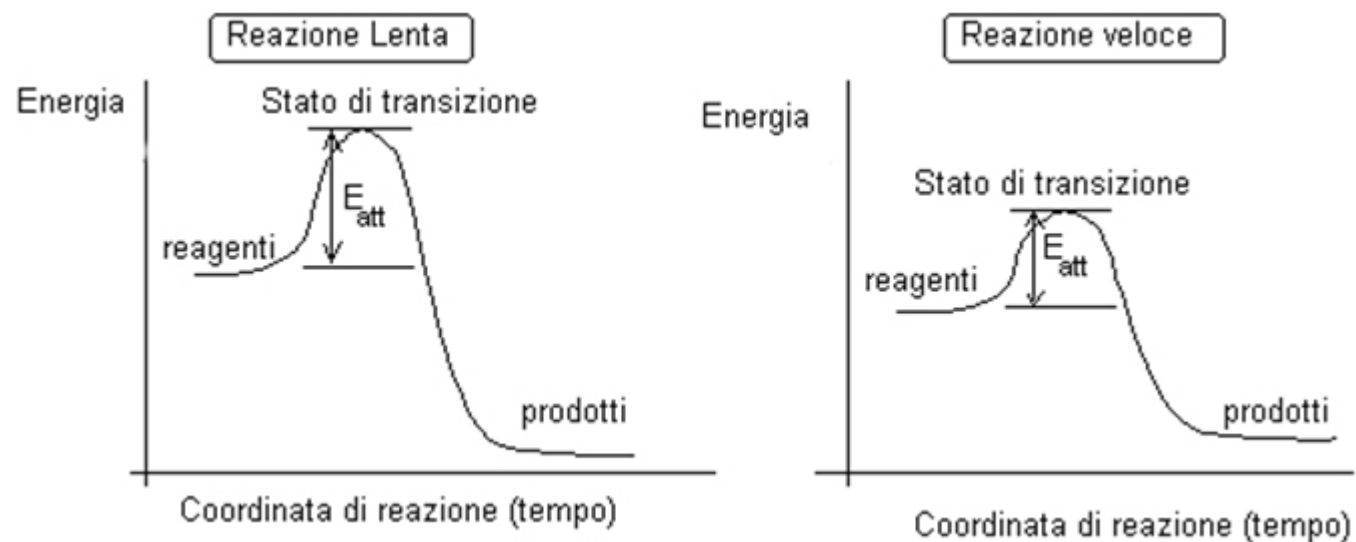
- A e B devono urtarsi
- urto “efficace”
 - zone reattive
 - energia sufficiente



(A·B) complesso attivato



- termodinamica : ΔE
- cinetica : $E_1 = E_{att}$





- monitoraggio della velocità con cui scompare A (o con cui compare B)*

* segno positivo

$$v = -\frac{d[A]}{dt}$$

$$v = \frac{d[B]}{dt}$$



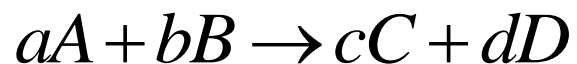
$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

α e β coincidono con i coeff. stechiometrici solo nel caso in cui la reazione sia elementare**

** senza reazioni intermedie \rightarrow in un unico atto reattivo

k = costante di velocità

EQUILIBRIO CHIMICO



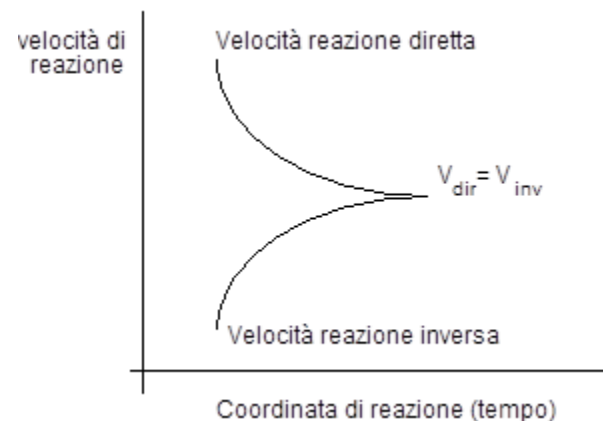
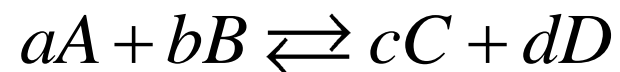
- Inizialmente ha luogo solo la reazione diretta

$$V_{dir} = k_{dir} [A]^a [B]^b$$

- mentre la reazione procede le concentrazioni dei reagenti diminuiscono, mentre aumentano le concentrazioni dei prodotti di reazione e si avvia anche la reazione inversa

$$V_{inv} = k_{inv} [C]^c [D]^d$$

- la velocità della reazione diretta diminuisce mentre la velocità della reazione inversa aumenta



si giungerà ad un **equilibrio dinamico** → la velocità con cui i reagenti si trasformano in prodotti è pari alla velocità con cui i prodotti si trasformano in reagenti

$$V_{dir} = V_{inv}$$

$$V_{dir} = k_{dir} [A]^a [B]^b$$

$$V_{inv} = k_{inv} [C]^c [D]^d$$

$$k_{dir} [A]_{eq}^a [B]_{eq}^b = k_{inv} [C]_{eq}^c [D]_{eq}^d$$

$$k_c = \frac{k_{dir}}{k_{inv}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$k_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

k_c = **costante di equilibrio**

- **varia solo in funzione della temperatura**
- è indipendente da pressione, concentrazione, catalizzatori etc.

Legge di azione di massa

in una reazione che ha raggiunto l'equilibrio, il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti e quello dei reagenti, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico, è una costante

Nel caso di sostanze gassose si possono usare le P parziali al posto delle concentrazioni e la costante che si ottiene è detta k_p

$$k_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

tenendo conto che la pressione parziale del reagente A vale

$$P_A = \frac{n_A RT}{V} = [A] RT$$

possiamo esprimere la k_p in funzione delle molarità dei singoli reagenti

$$k_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \frac{[C]^c R^c T^c \cdot [D]^d R^d T^d}{[A]^a R^a T^a \cdot [B]^b R^b T^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} (RT)^{(c+d-a-b)} = k_c (RT)^{\Delta n}$$

$$k_p = k_c (RT)^{\Delta n}$$

Δn è la differenza tra i coefficienti stechiometrici dei prodotti di reazione e i coefficienti stechiometrici dei reagenti

$k_c = k_p$ solo se reagenti e prodotti sono presenti con lo stesso numero di moli
($\Delta n = 0$)

Il valore assunto dalla costante di equilibrio (k_c o k_p) ci informa se la reazione avviene in modo più o meno completo

$$k_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \qquad k_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

- valore della costante di equilibrio è elevato (in genere molto maggiore di 1)
 - il numeratore è molto più grande del denominatore
 - l'equilibrio viene raggiunto quando le concentrazioni dei prodotti di reazione sono molto maggiori delle concentrazioni dei reagenti
 - l'equilibrio è spostato verso destra (verso i prodotti)
- valore della costante di equilibrio è basso (in genere molto minore di 1)
 - ciò significa che il numeratore è molto più piccolo del denominatore
 - l'equilibrio viene raggiunto quando le concentrazioni dei reagenti sono molto maggiori delle concentrazioni dei prodotti di reazione
 - l'equilibrio è spostato verso sinistra (verso i reagenti)

Equazioni di secondo grado

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$\Delta = b^2 - 4ac$$

- $\Delta > 0$

- 2 radici reali: $x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$

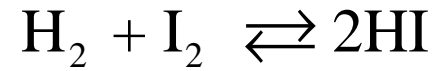
- $\Delta = 0$

- 1 radice reale: $x = -\frac{b}{2a}$

- $\Delta < 0$

- non ammette alcuna radice reale

Introduciamo 2 moli di H_2 e 0.8 moli di I_2 in un recipiente di 1.6 litri e portiamo la temperatura a 763°K per produrre la reazione



sapendo che a 763°K la $k_c = 46$ si vuole sapere quanto acido iodidrico si forma

se indichiamo con X le moli di idrogeno che reagiscono con X moli di iodio per litro, all'equilibrio si formeranno $2X$ moli/l di acido iodidrico.

$$[\text{H}_2] = \frac{2}{1.6} = 1.25 \text{ mol L}^{-1}$$

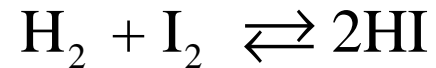
$$[\text{I}_2] = \frac{0.8}{1.6} = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$$

costruiamo allora la seguente tabella

	concentrazioni iniziali	concentrazioni all'equilibrio
H_2	1.25 mol/l	$1.25 - X$ mol/l
I_2	0.5 mol/l	$0.5 - X$ mol/l
HI	0 mol/l	$2X$ mol/l

	concentrazioni iniziali	concentrazioni all'equilibrio
H ₂	1.25 mol/l	1.25 - X mol/l
I ₂	0.5 mol/l	0.5 - X mol/l
HI	0 mol/l	2X mol/l

Utilizziamo ora i valori delle concentrazioni di equilibrio, espresse in funzione di X, all'interno delle legge di azione di massa



$$k_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

sostituendo le concentrazioni di equilibrio

$$46 = \frac{(2X)^2}{(1.25 - X)(0.5 - X)}$$

si ottiene un'equazione di secondo grado che risolta fornisce le seguenti due radici

$$X_1 = 1.442 \quad X_2 = 0.475$$

La prima va scartata non avendo significato fisico (è superiore alla concentrazione iniziale)

La concentrazione di equilibrio dell'acido iodidrico sarà pertanto pari a

$$X_2 = 0.475$$

$$[HI]_{eq} = 2X = 0.95 \text{ mol/l}$$