

Cinetica Chimica

Studio della velocità delle reazioni chimiche e dei fattori che la influenzano

Esempio.



Termodinamica: $\Delta G^\circ < 0$

La reazione è spontanea

Cinetica: *velocità* ≈ 0

La reazione avviene in un tempo infinito

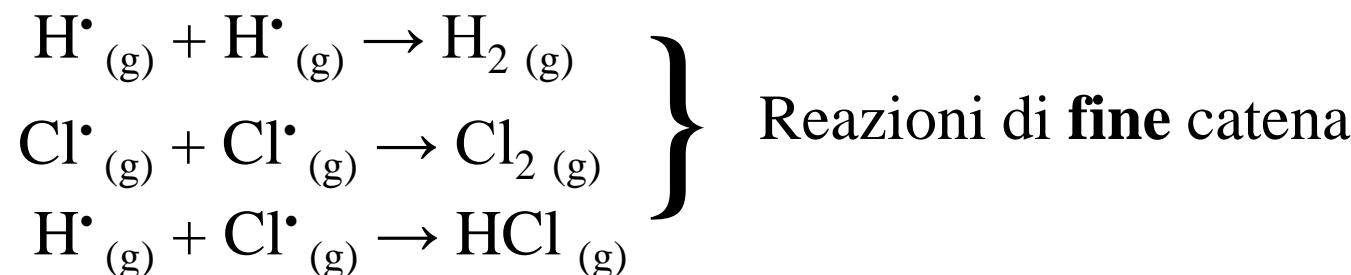
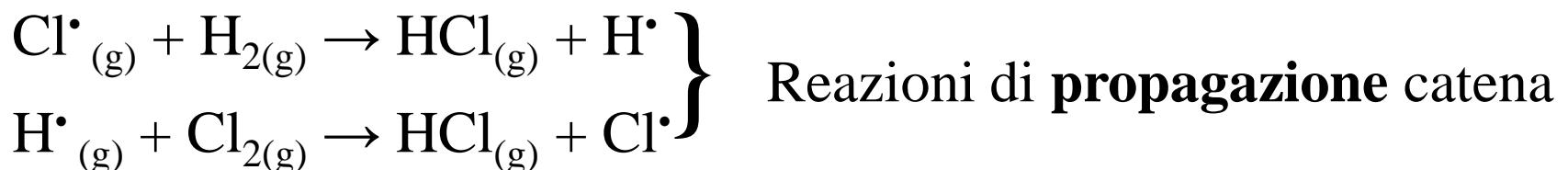
Le reazioni di salificazione (acido + base) o di precipitazione di sali poco solubili sono molto veloci (istantanee), altre reazioni come la formazione della ruggine nel ferro richiedono tempi lunghi (giorni, mesi, anni).

Meccanismo di reazione

sequenza di stati **elementari** attraverso cui passa il sistema durante l'intero processo

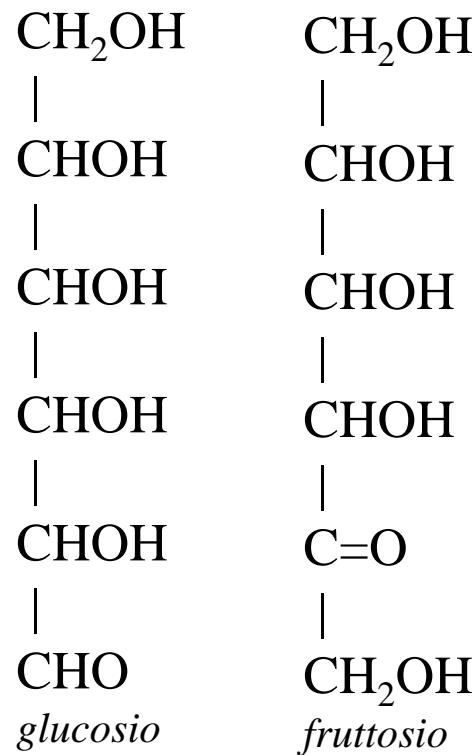
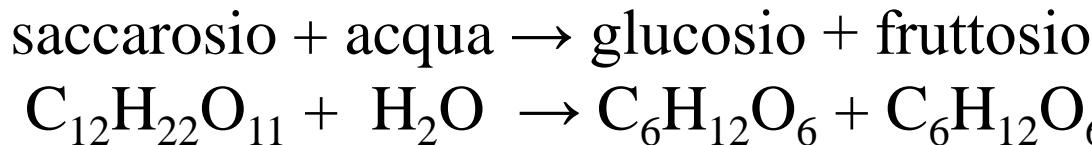


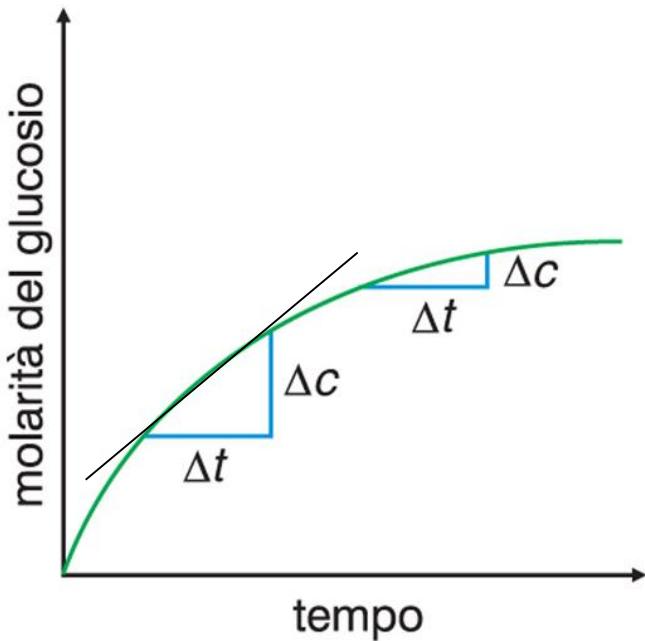
Il meccanismo prevede



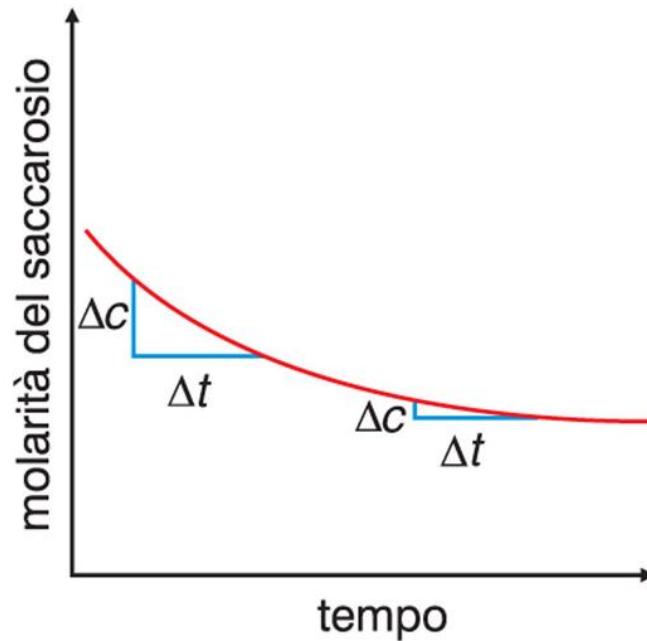
La **velocità** di una reazione viene definita come l'aumento (la diminuzione) della *concentrazione molare* di uno dei prodotti (reagenti) nell'unità di tempo.

reazione di idrolisi





(a)



(b)

$$v = \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right|$$

Questa con una variazione finita (Δt) del tempo mi da un valore medio della velocità

Per ottenere un valore per ogni istante bisogna considerare una variazione infinitesima del tempo (dt)

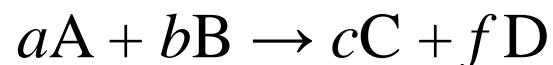
$$v = \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right|$$

$$v = \frac{dc}{dt} \quad dc = \text{aumento concentrazione prodotti in } dt$$

$$v = -\frac{dc}{dt} \quad dc = \text{diminuzione concentrazione reagenti in } dt$$

v rappresenta la pendenza della retta tangente alla curva

Per una reazione generica



Si definisce la velocità come:

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{f} \cdot \frac{dc_D}{dt}$$



$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[NO_2]}{dt} = 2 \cdot \frac{d[O_2]}{dt}$$

Le unità di misura della velocità di reazione sono quindi *mol·l⁻¹·s⁻¹*

La velocità di reazione dipende da diversi fattori (tra i quali):

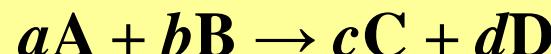
- a) la concentrazione dei reagenti;
- b) la temperatura;
- c) la presenza di catalizzatori.

Influenza della concentrazione dei reagenti

La relazione $v(c_A, c_B, \dots)$, a $T = \text{cost.}$, viene determinata solo sperimentalmente.

Viene chiamata *equazione cinetica* o *equazione di velocità* o *legge cinetica*.

Per la reazione generica



normalmente si trova che la velocità (mol litri⁻¹ s⁻¹) a $T = \text{cost.}$ ha una espressione del tipo:

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \quad \boxed{k = \text{costante di velocità, o anche velocità specifica}}$$

gli esponenti α e β sono determinati sperimentalmente e non corrispondono ai coefficienti stechiometrici a e b .

α e β determinano l'*ordine della reazione*

La reazione è di *ordine*:

- α in A
- β in B
- $(\alpha+\beta)$ complessiva

Reazioni	Equazioni cinetiche	Ordine complessivo di reazione
$2\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	$v = k$	0
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$	1
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$	1
$\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{HCl}]$	2
$\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]$	2
$2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$	2
$2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$	3
$2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$	3



La maggior parte delle reazioni è di ordine 1 e 2,
rare di ordine superiore.
L'ordine può essere anche *non intero* o anche *zero*

TABELLA 1

$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + c \quad (n \neq -1)$	$\int \frac{1}{x} dx = \log x + c \quad x > 0$
$\int e^x dx = e^x + c$	$\int a^x dx = a^x + \log_a e + c$
$\int \cos x dx = \sin x + c$	$\int \sin x dx = -\cos x + c$
$\int \frac{1}{\cos^2 x} dx = \operatorname{tg} x + c$	$\int \frac{1}{\sin^2 x} dx = -\operatorname{ctg} x + c$
$\int \frac{1}{1+x^2} dx = \operatorname{arctg} x + c$	$\int \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} dx = \arcsin x + c$

TABELLA 2

$\int [f(x)]^n f'(x) dx = \frac{[f(x)]^{n+1}}{n+1} + c \quad (n \neq -1)$	$\int \frac{f'(x)}{x} dx = \log f(x) + c$
$\int f'(x) e^x dx = e^{f(x)} + c$	$\int f'(x) a^{f(x)} dx = a^{f(x)} + \log_a e + c$
$\int f'(x) \cos f(x) dx = \sin f(x) + c$	$\int f'(x) \sin f(x) dx = -\cos f(x) + c$
$\int \frac{f'(x)}{\cos^2 f(x)} dx = \operatorname{tg} f(x) + c$	$\int \frac{f'(x)}{\sin^2 f(x)} dx = -\operatorname{ctg} f(x) + c$
$\int \frac{f'(x)}{1+[f(x)]^2} dx = \operatorname{arctg} f(x) + c$	$\int \frac{f'(x)}{\sqrt{1-[f(x)]^2}} dx = \arcsin f(x) + c$

Reazioni del *primo ordine*

In questo caso $v = k \cdot c$ $\rightarrow v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c$ $\rightarrow \frac{dc}{c} = -k \cdot dt$

$$\int \frac{dc}{c} = -k \int dt \rightarrow \ln c - \ln c_0 = -k \cdot t \rightarrow c = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

c_0 è la concentrazione *iniziale* al tempo $t = 0$

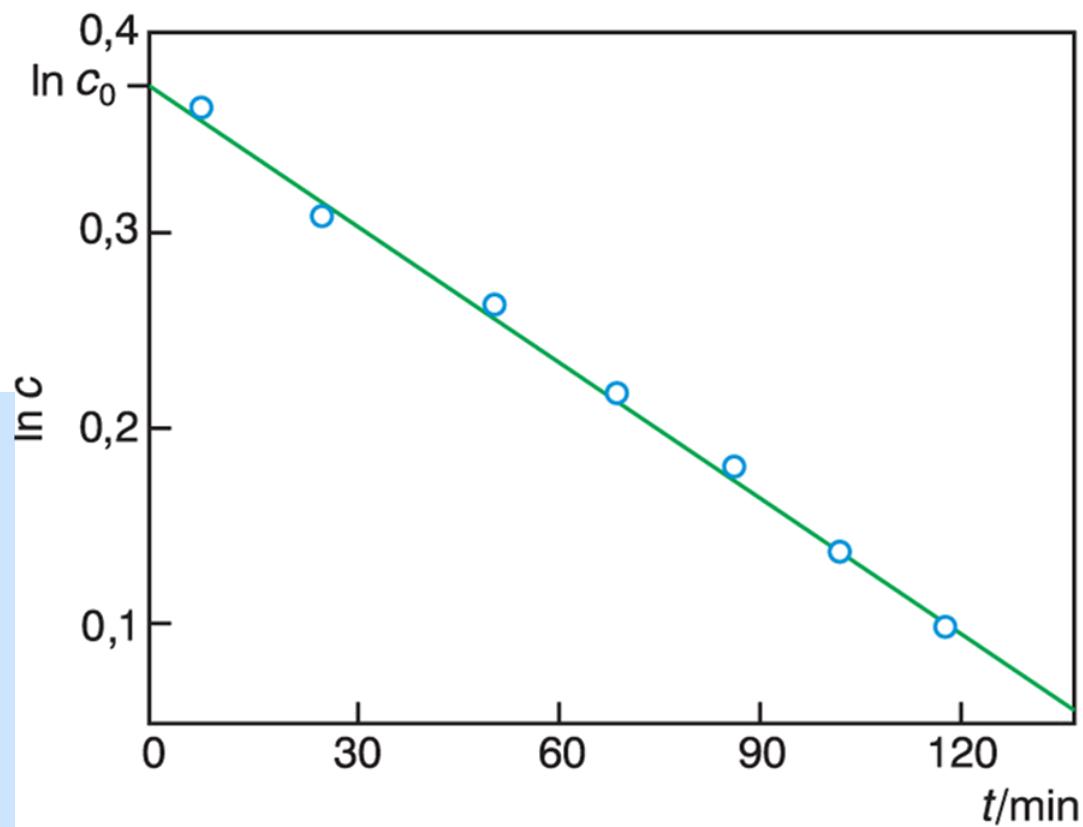
Equazione di una retta

$$y = a + b \cdot x;$$

$$a = \ln c_0 \text{ (ordinata all'origine)}$$

$$b = -k \text{ (pendenza)}$$

per una reazione del 1° ordine
l'unità di misura della **costante di velocità k** è l'inverso di un tempo (t^{-1}) e non dipende dall'unità di misura della concentrazione



Esempio

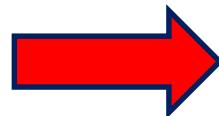
La reazione di decomposizione dell' H_2O_2 segue una cinetica del 1° ordine, infatti si misura:

$$t = 0 \text{ s}, c = 2,54 \text{ mol/litro}$$

$$t = 15 \text{ s}, c = 0,983 \text{ mol/litro}$$

$$t = 30 \text{ s}, c = 0,381 \text{ mol/litro}$$

$$\ln c - \ln c_0 = -k \cdot t$$



$$k = \frac{(\ln c_0 - \ln c)}{t}$$

per $t = 15 \text{ s}$

$$k = \frac{\ln(2,54) - \ln(0,983)}{15}$$

$$= \frac{0,932 + 0,017}{15} = 0,633 \text{ } s^{-1}$$

per $t = 30 \text{ s}$

$$k = \frac{\ln(2,54) - \ln(0,381)}{30}$$

$$= \frac{0,932 + 0,965}{30} = 0,632 \text{ } s^{-1}$$

Tempo di dimezzamento ($\tau_{0,5}$) o periodo di semitrasformazione

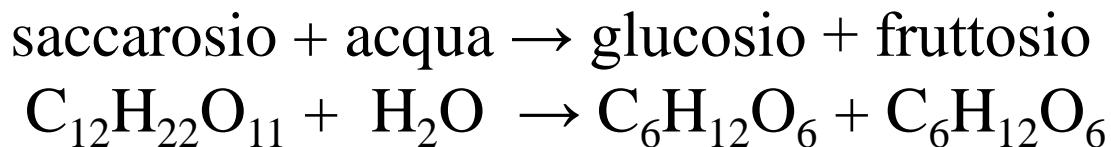
È il tempo necessario perché la concentrazione iniziale c_0 si riduca a metà $\frac{1}{2}c_0$

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{c_0}{c} \longrightarrow \tau_{0,5} = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{c_0}{\frac{1}{2}c_0} = \frac{1}{k} \cdot \ln 2 = \frac{0.693}{k}$$

Si trova che $\tau_{0,5}$ è indipendente dalla c_0

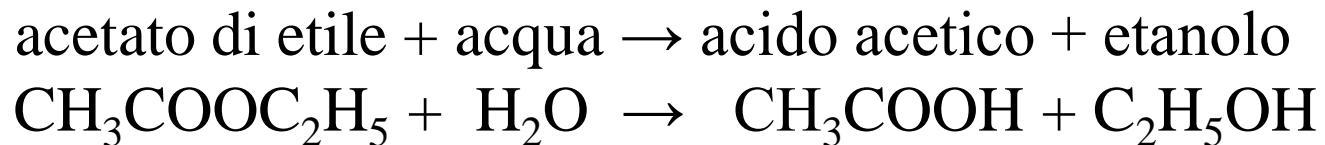
Altri esempi di reazione del 1° ordine

Idrolisi del saccarosio



si trova sperimentalmente $v = k \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$

Idrolisi degli esteri



si trova $v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$

In realtà sono reazioni del 2° ordine ma la $[\text{H}_2\text{O}]$ è costante

TABELLA 1

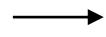
$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + c \quad (n \neq -1)$	$\int \frac{1}{x} dx = \log x + c \quad x > 0$
$\int e^x dx = e^x + c$	$\int a^x dx = a^x + \log_a e + c$
$\int \cos x dx = \sin x + c$	$\int \sin x dx = -\cos x + c$
$\int \frac{1}{\cos^2 x} dx = \operatorname{tg} x + c$	$\int \frac{1}{\sin^2 x} dx = -\operatorname{ctg} x + c$
$\int \frac{1}{1+x^2} dx = \operatorname{arctg} x + c$	$\int \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} dx = \arcsin x + c$

TABELLA 2

$\int [f(x)]^n f'(x) dx = \frac{[f(x)]^{n+1}}{n+1} + c \quad (n \neq -1)$	$\int \frac{f'(x)}{x} dx = \log f(x) + c$
$\int f'(x) e^x dx = e^{f(x)} + c$	$\int f'(x) a^{f(x)} dx = a^{f(x)} + \log_a e + c$
$\int f'(x) \cos f(x) dx = \sin f(x) + c$	$\int f'(x) \sin f(x) dx = -\cos f(x) + c$
$\int \frac{f'(x)}{\cos^2 f(x)} dx = \operatorname{tg} f(x) + c$	$\int \frac{f'(x)}{\sin^2 f(x)} dx = -\operatorname{ctg} f(x) + c$
$\int \frac{f'(x)}{1+[f(x)]^2} dx = \operatorname{arctg} f(x) + c$	$\int \frac{f'(x)}{\sqrt{1-[f(x)]^2}} dx = \arcsin f(x) + c$

Reazioni del *secondo ordine*

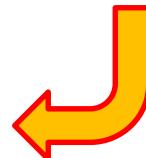
In questo caso $(v = k \cdot c_A \cdot c_B)$ oppure se A=B $(v = k \cdot c_A^2)$



$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2 \rightarrow \frac{dc}{c^2} = -k \cdot dt \rightarrow \int \frac{dc}{c^2} = -k \int dt$$
$$\rightarrow \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t \rightarrow \frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k \cdot t$$

c_0 è la concentrazione
iniziale al tempo $t = 0$.

Equazione di una retta

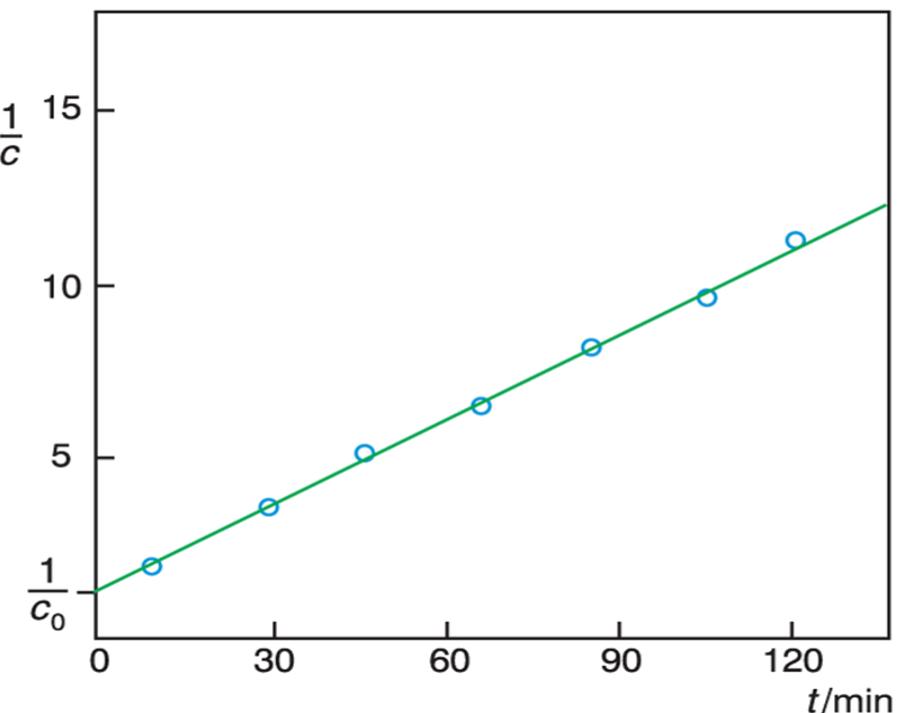


$$y = a + b \cdot x;$$

$$a = 1/c_0 \text{ (ordinata all'origine)}$$

$$b = k \text{ (pendenza)}$$

per una reazione del 2° ordine
l'unità di misura della *costante di velocità* k è $(t^{-1} \cdot c^{-1})$ e dipende
dall'unità di misura del tempo
e della concentrazione.



Il tempo di dimezzamento ($\tau_{0,5}$) per una reazione del 2° ordine è:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t$$

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{(c_0 - c)}{c_0 \cdot c} \quad \longrightarrow \quad \tau_{0,5} = \frac{1}{k} \cdot \frac{(c_0 - \frac{1}{2}c_0)}{\frac{1}{2}c_0^2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{\frac{1}{2}c_0}{\frac{1}{2}c_0^2} = \frac{1}{k \cdot c_0}$$

Si trova che $\tau_{0,5}$ dipende da k e dalla c_0

Esempi di reazione del 2° ordine **si trova sperimentalmente**

a)



b) La reazione inversa (decomposizione)



Meccanismo di reazione

È la descrizione **a livello molecolare** del modo in cui i reagenti si combinano tra di loro per dare i prodotti.

Il meccanismo viene proposto sulla base delle equazioni cinetiche e non è univoco.

si possono ipotizzare più meccanismi per la stessa reazione.

Una reazione può avvenire attraverso uno o più stadi (processi elementari)

Sono poche le reazioni che avvengono in un unico *processo elementare* cioè collidono e formano i prodotti

esempio

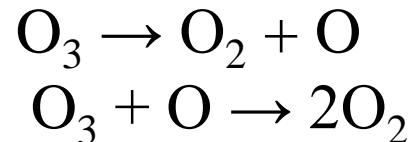


Di solito una reazione avviene in più *processi elementari*.

ad esempio



il meccanismo proposto prevede due stadi:



Ogni processo elementare ha una sua velocità, espressa da un'equazione cinetica.

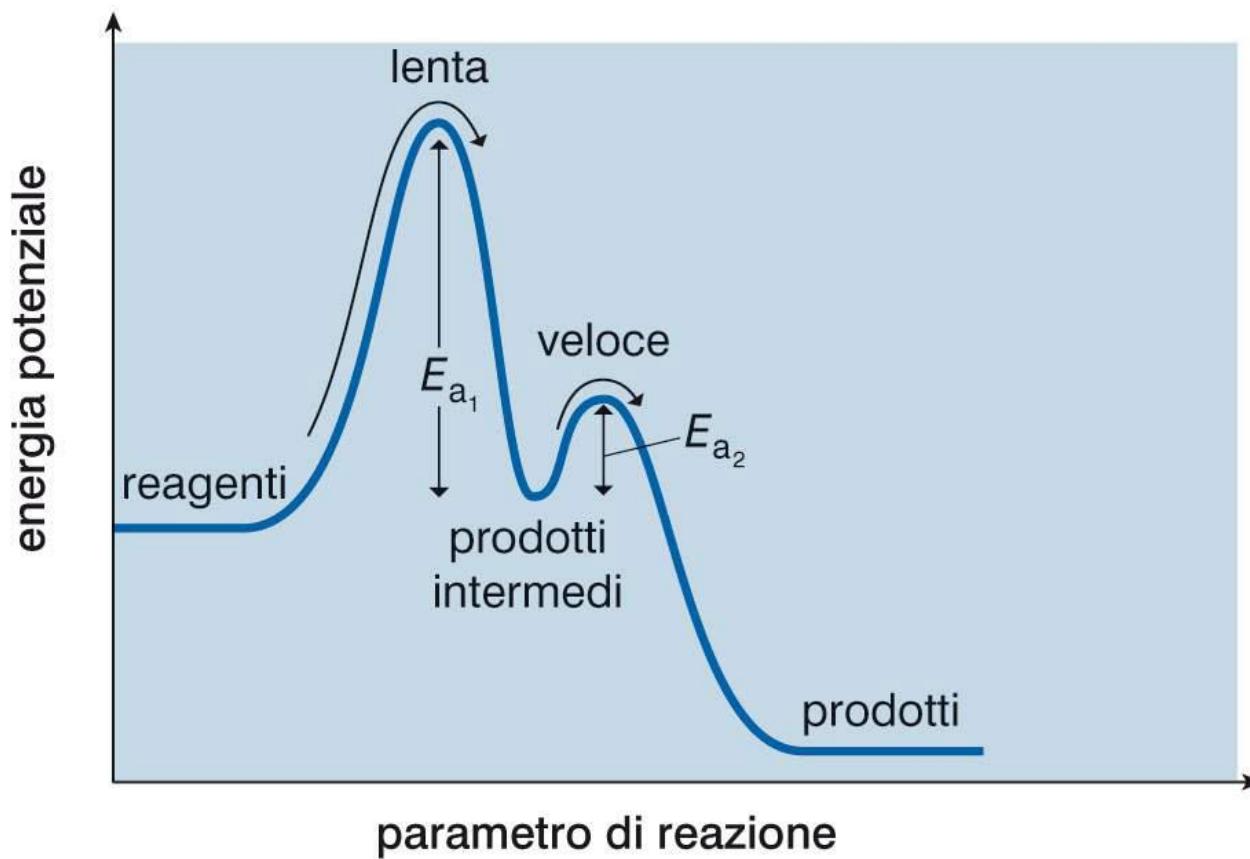
Se uno degli stadi è molto più lento degli altri, la velocità della reazione complessiva sarà uguale alla velocità di questo stadio

La *molecolarità*, rappresenta il *numero di particelle* (atomi, molecole, ioni) che reagiscono in ogni singolo stadio.

-corrisponde all'ordine di un processo elementare-

la *molecolarità* dello stadio più lento determina l'ordine della reazione

Stadio limitante (Rate Determining Step)



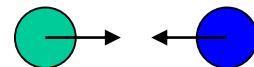
Processi elementari

1) Monomolecolare



$$v = k_1 [A]$$

il processo coinvolge una sola particella e segue una cinetica del 1° ordine

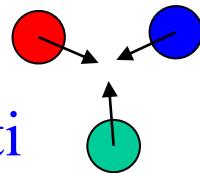


2) Bimolecolare



$$v = k_2 [A] \cdot [B]$$

il processo coinvolge due particelle e segue una cinetica del 2° ordine



3) Trimolecolare



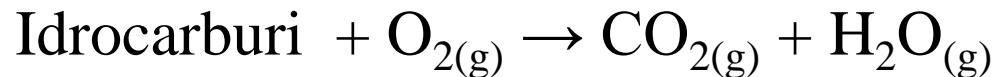
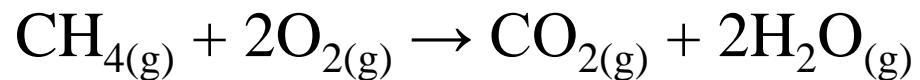
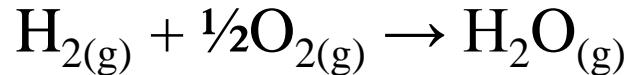
$$v = k_3 [A] \cdot [B] \cdot [C]$$

il processo coinvolge tre particelle e segue una cinetica del 3° ordine

L'urto di tre particelle è poco probabile.

Influenza della temperatura

Normalmente la velocità di una reazione chimica aumenta con la temperatura



Mettendo questi reagenti a contatto con una fiamma (scaldare) la velocità di reazione subisce un forte aumento.

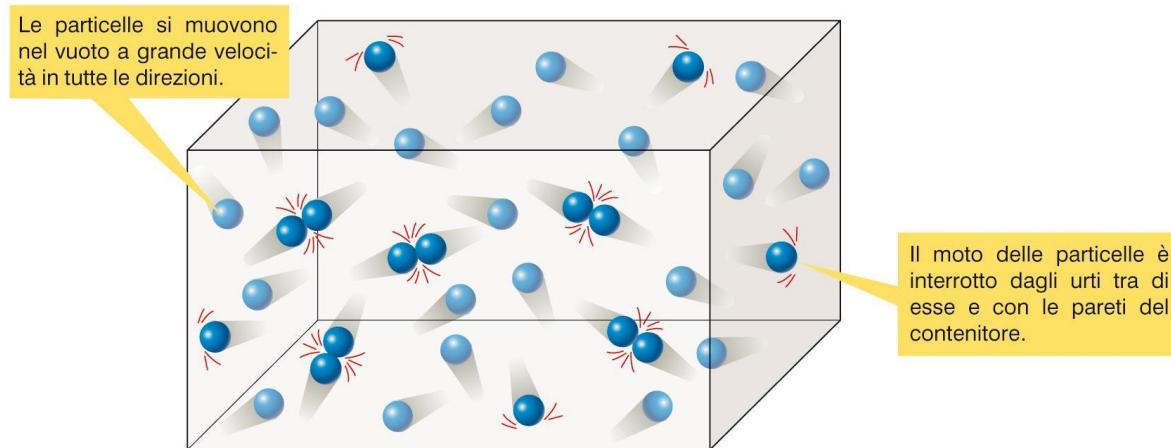
Ciò è dovuto ad un **aumentato** numero di *urti efficaci*.

- Pressione

- Pascal (Pa)
- mm Hg
- atm

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 101325 \text{ Pa}$$

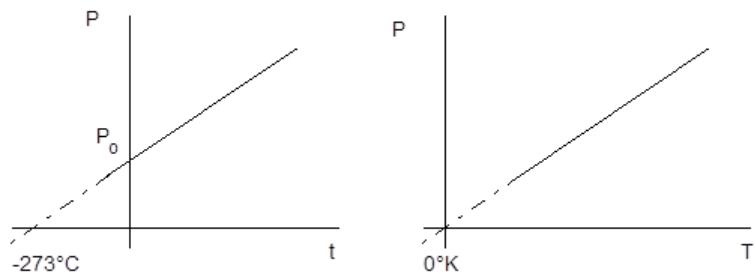
$$1 \text{ mm Hg} = 1 \text{ torr}$$



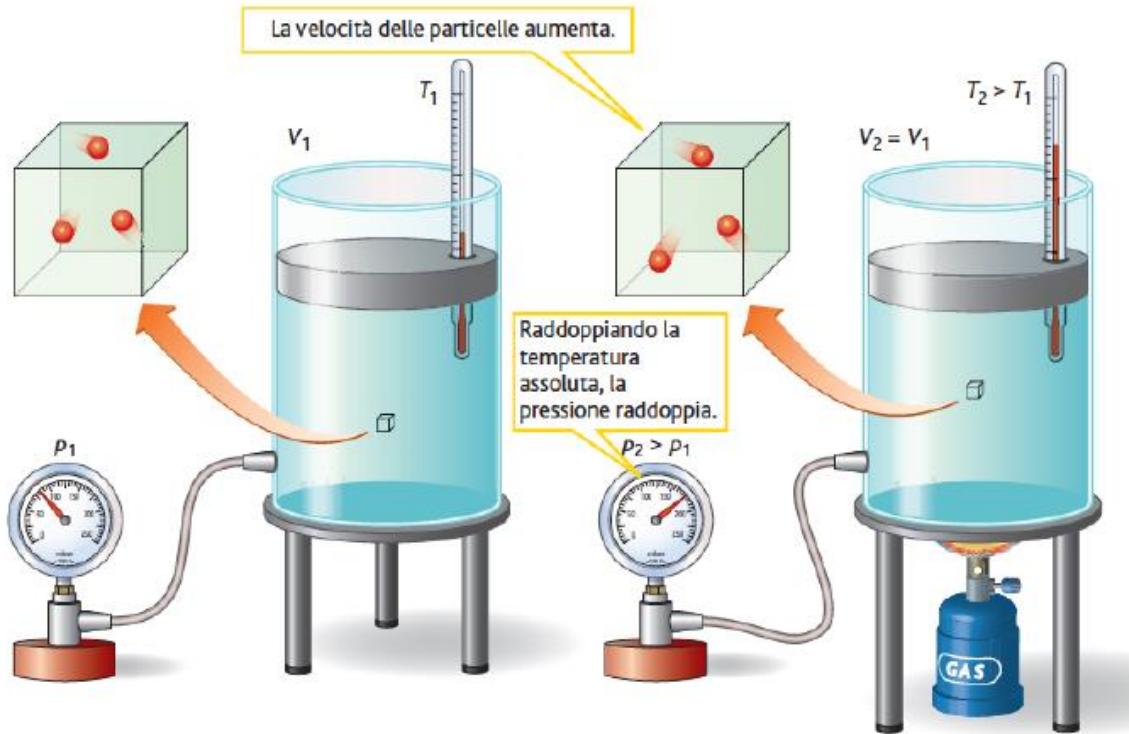
- Legge di Gay-Lussac: gas diversi a $V = \text{cost}$ subiscono il **medesimo aumento** di P al variare della T

relazione tra P e T con $V = \text{cost}$ (isocora)

$$\left(\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \right)_{V=\text{cost}} \quad \left(\frac{P}{T} \right)_{V=\text{cost}} = K \quad P = KT$$



P_t = Pressione alla temperatura di $t^\circ\text{C}$
 P_0 = Pressione alla temperatura di 0°C



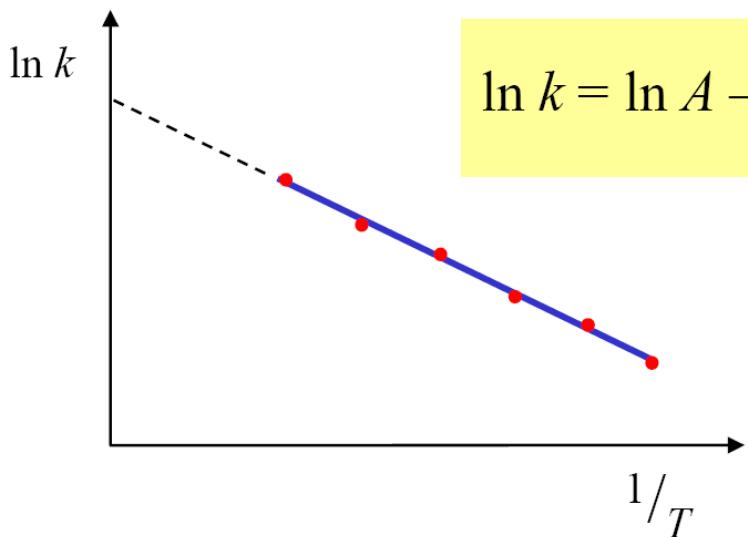
$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

$k = \text{costante di velocità, o anche velocità specifica}$

Quasi tutte le reazioni chimiche richiedono il superamento di una barriera energetica per avvenire, quindi k dipende da T

Sperimentalmente si trova che la *costante di velocità* k aumenta esponenzialmente con la temperatura.

Legge esponenziale dedotta su basi empiriche da Arrhenius (1887).



$$\ln k = \ln A - \frac{B}{T}$$

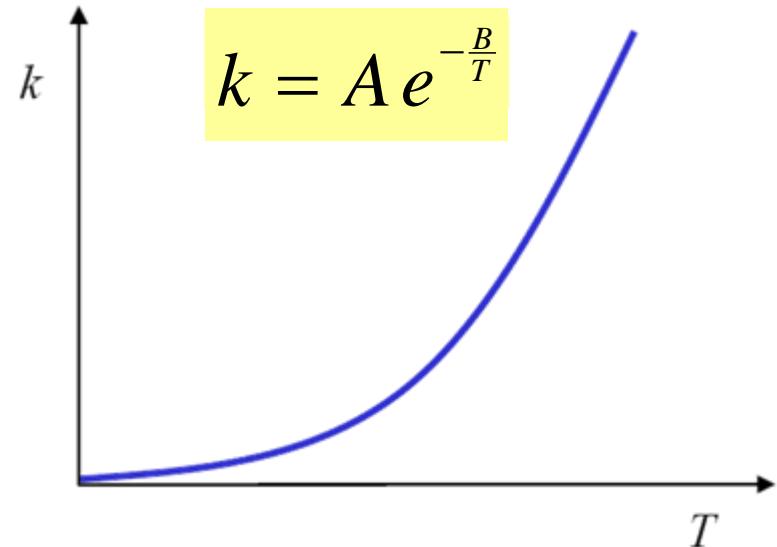


Diagramma $\ln k \rightarrow 1/T$
 Ordinata all'origine: $\ln A$
 Pendenza: $-B = -E_a/R$

Equazione di Arrhenius

$$k = A e^{-\frac{B}{T}}$$

$$B = E_a/R$$

R = costante dei gas

T = temperatura assoluta (K)

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

E_a = **energia di attivazione:**

energia di collisione minima che una coppia di molecole deve avere perché avvenga la reazione

A = **fattore di frequenza:**

fattore che rappresenta la frequenza degli urti **efficaci** (dipende dalla frequenza complessiva degli urti e dall'orientazione delle molecole negli urti stessi).

E_a e A sono caratteristici di ogni reazione chimica.

Teoria degli urti

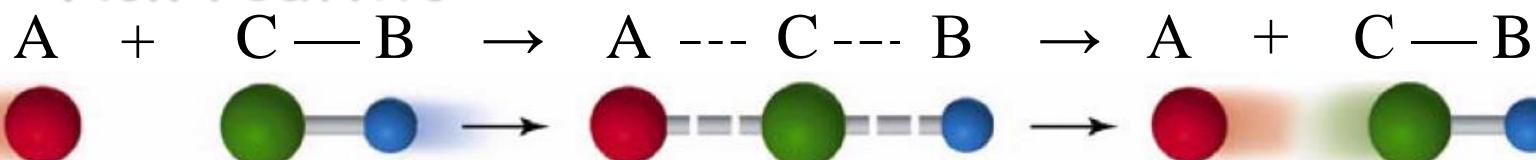
Le molecole per reagire devono urtarsi.

Ai fini della reazione, sono efficaci solo quegli urti che rispettano i seguenti requisiti:

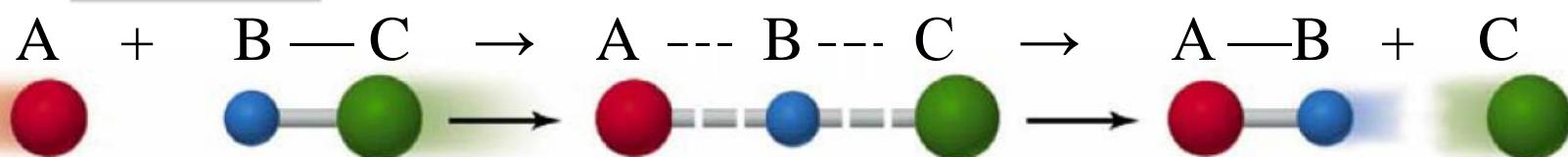
a) le molecole hanno un'adeguata orientazione (**sterico**)

b) l'energia cinetica delle particelle che si urtano sia maggiore o uguale all'*energia di attivazione* E_a . (**energetico**)

Non reattivo

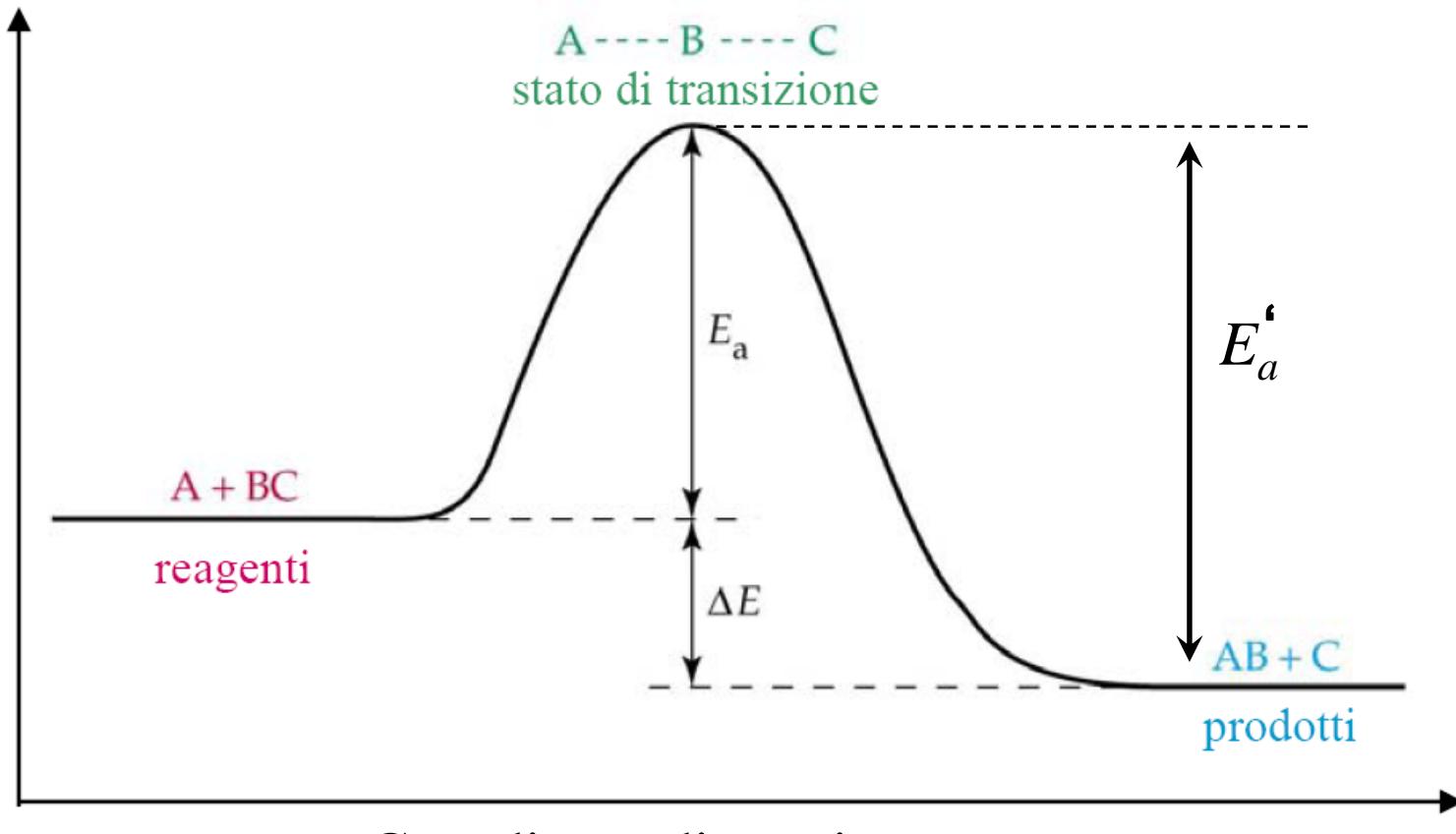


Reattivo



b) Fattore energetico (E_a)

energia potenziale



Coordinata di reazione



Per aumentare la velocità di una reazione chimica si può

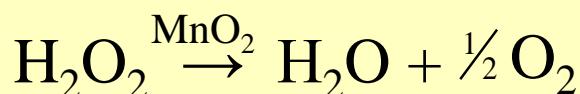
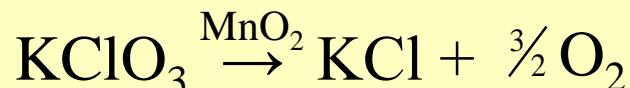
aumentare la temperatura, oppure **diminuire l'energia di attivazione**

Catalisi delle reazioni chimiche

Catalizzatore: sostanza che aumenta la velocità di una reazione chimica, pur non partecipando alla reazione stessa (non viene consumato)

Inibitore: sostanza che diminuisce la velocità di reazione (catalizzatore *negativo*)

Es. tracce di MnO_2 accelerano le reazioni



Tracce di **urea**
la rallentano



AT16223B3

SalonCare™
PROFESSIONAL

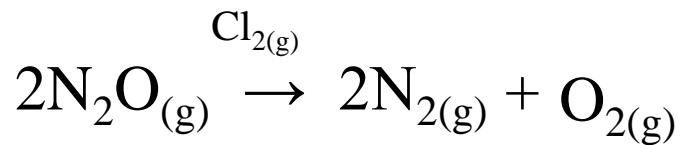
20
VOLUME
CLEAR

STABILIZED FORMULA

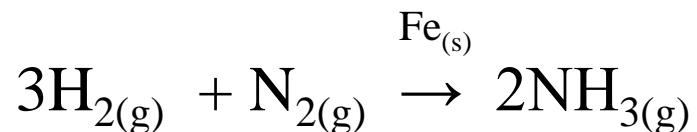
20 VOLUME CLEAR DEVELOPER
REVELATEUR TRANSPARENT 20 VOLUMES
REVELADOR TRANSPARENTE DE 20 VOLUMENES
946 mL 32 fl. oz.



Catalisi omogenea: il catalizzatore fa parte della stessa fase che contiene i reagenti



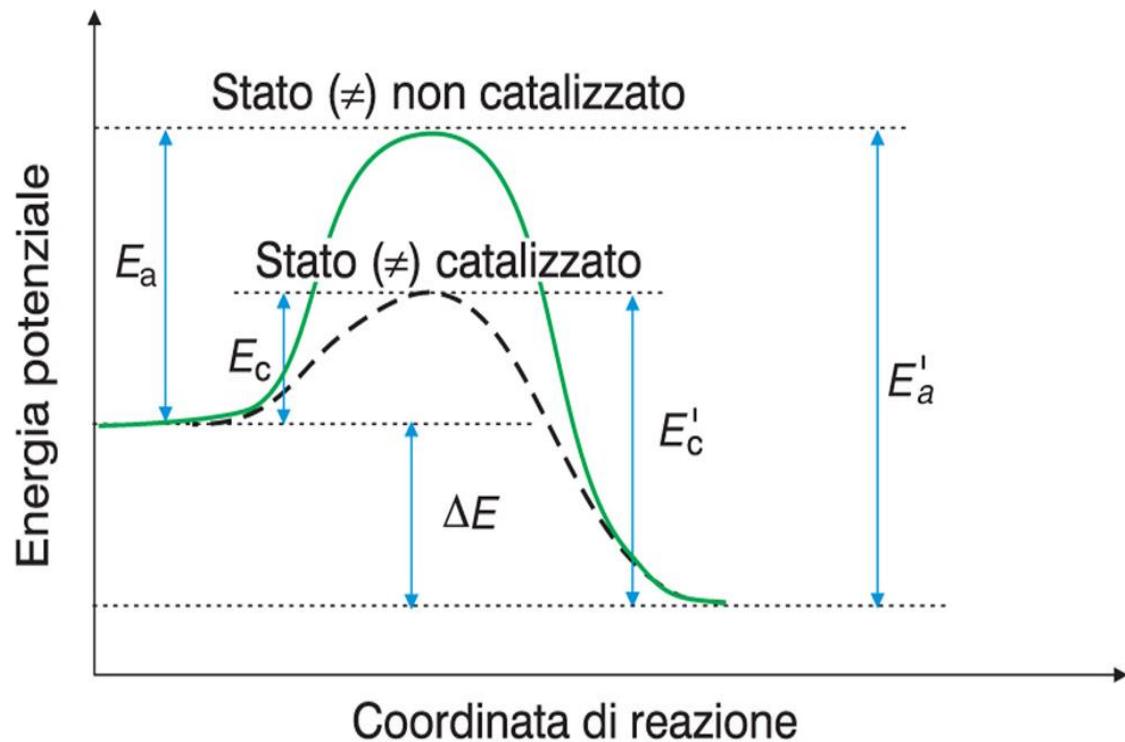
Catalisi eterogenea (o di superficie): il catalizzatore costituisce una fase distinta



Il catalizzatore promuove un nuovo meccanismo di reazione caratterizzato da un'energia di attivazione più bassa del meccanismo non catalizzato

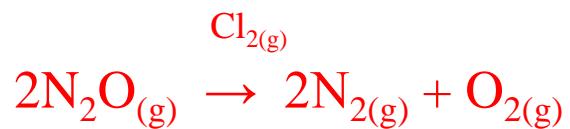
L'energia liberata nella reazione catalizzata è uguale a quella della reazione non catalizzata

Il catalizzatore fa diminuire E_a per la reazione diretta e per la reazione inversa della stessa quantità il catalizzatore non influenza la posizione dell'equilibrio

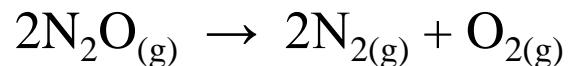
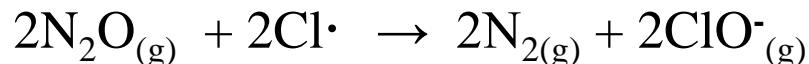


a) Catalisi omogenea

Durante la reazione il catalizzatore entra nel meccanismo trasformandosi ed infine ritornando allo stato iniziale.



Meccanismo di reazione



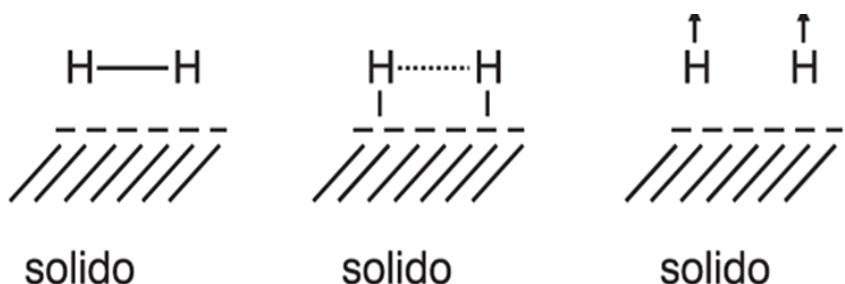
b) Catalisi eterogenea

Le molecole si *adsorbono* in superficie

Formano legami chimici su punti particolari della superficie (*centri attivi*)

si rompono i legami di partenza promuovendo la formazione dei nuovi (prodotti *adsorbiti*).

Infine *deadsorbimento* dei prodotti.



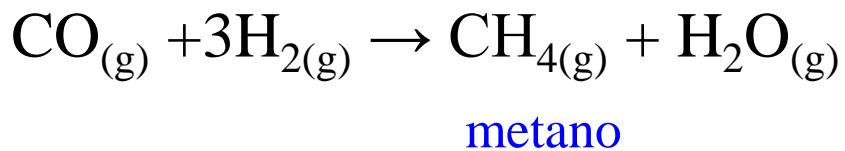
Agiscono da *centri attivi* le imperfezioni della superficie. (la superficie deve essere il più possibile *porosa*)

Ad alte temperature il materiale perde l'attività catalitica

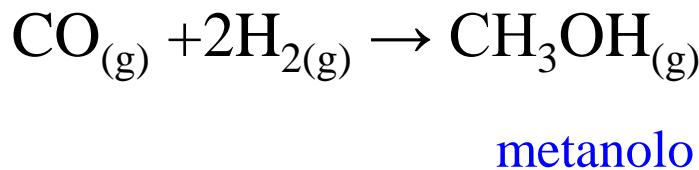
I catalizzatori solidi più comuni sono i metalli di transizione e gli ossidi dei metalli.

Altamente specifici

Co, Ni



ZnO, Cr₂O₃



Costante di equilibrio da considerazioni cinetiche

Relazione tra k cinetica e K termodinamica

Nel caso di una reazione che avviene in un unico stadio
(processo elementare)



si ha:

$$\nu_1 = k_1[A]_t[B]_t$$

$$\nu_{-1} = k_{-1}[C]_t[D]_t$$

all'equilibrio

$$\nu_{\text{eff}} = 0$$

pertanto

$$\nu_1 = \nu_{-1}$$

$$k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} = k_{-1}[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}} = K$$