

# 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*  $\approx 0$

*La reazione avviene in un tempo infinito*

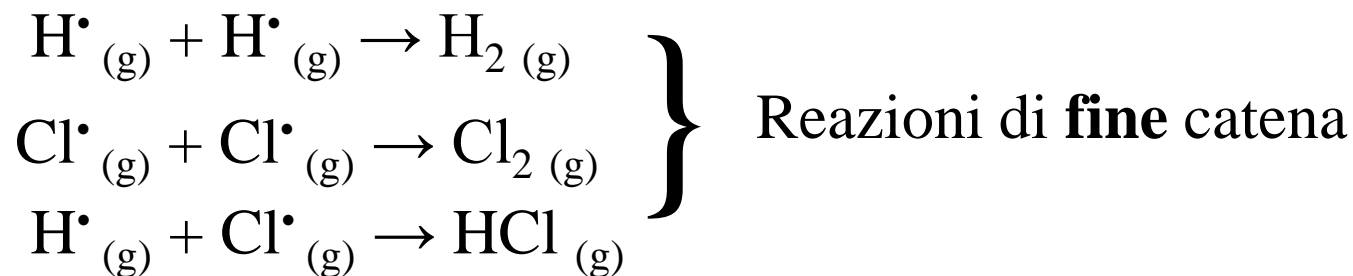
Le reazioni di salificazione (acido + base) o di precipitazione di sali poco solubili sono molto veloci (istantanee), altre reazioni come la formazione della ruggine nel ferro richiedono tempi lunghi (giorni, mesi, anni).

# Meccanismo di reazione

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



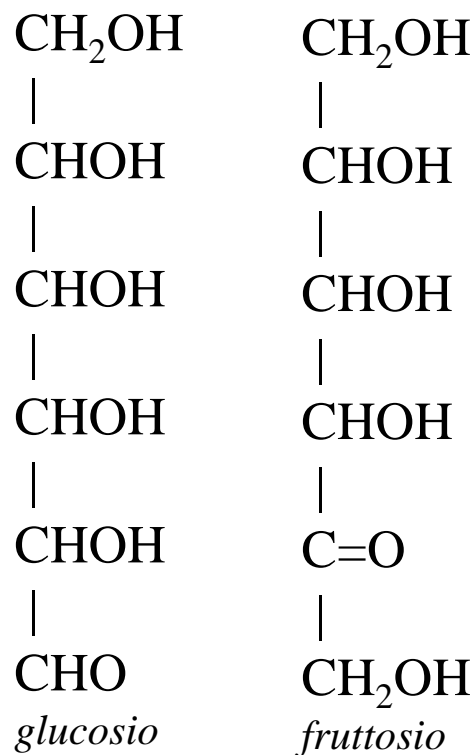
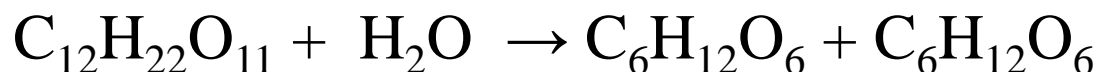
Il meccanismo prevede

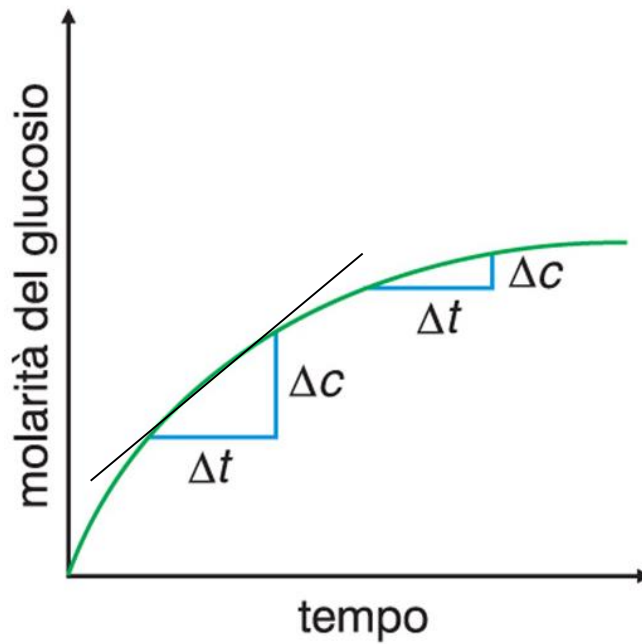


La velocità di una reazione viene definita come l'aumento (la diminuzione) della *concentrazione molare* di uno dei prodotti (reagenti) nell'unità di tempo.

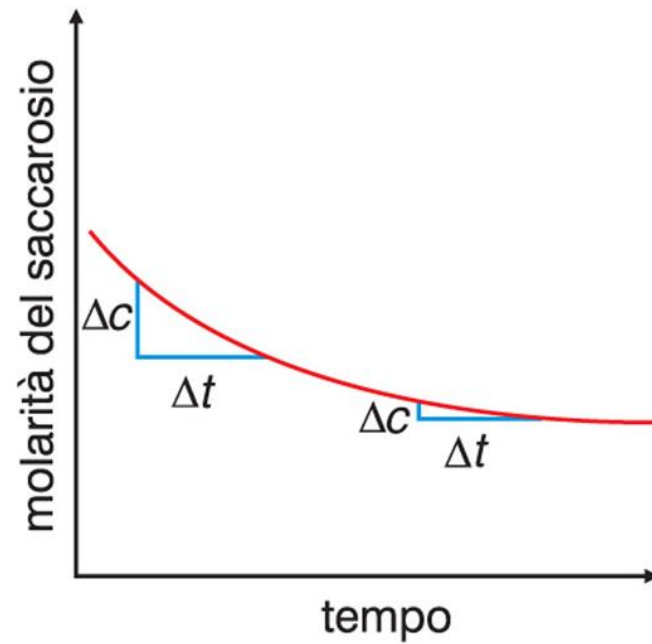
*reazione di idrolisi*

saccarosio + acqua  $\rightarrow$  glucosio + fruttosio





(a)



(b)

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

Questa con una variazione finita ( $\Delta t$ ) del tempo mi dà un valore medio della velocità

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

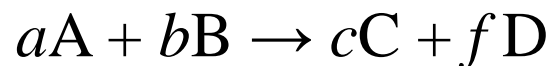
$$v = \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right|$$

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

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

**$v$  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<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>*

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

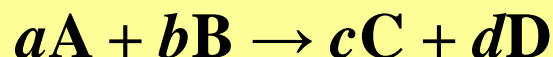
- a) la concentrazione dei reagenti;
- b) la temperatura;
- c) la presenza di catalizzatori.

# 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 ( $\text{mol litri}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) a  $T = \text{cost.}$  ha una espressione del tipo:

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

gli esponenti  $\alpha$  e  $\beta$  sono determinati sperimentalmente **e non corrispondono** ai coefficienti stechiometrici  $a$  e  $b$ .

$\alpha$  e  $\beta$  determinano l'*ordine della reazione*

La reazione è di *ordine*:

- $\alpha$  in A
- $\beta$  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

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

# Reazioni del *primo ordine*

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

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

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

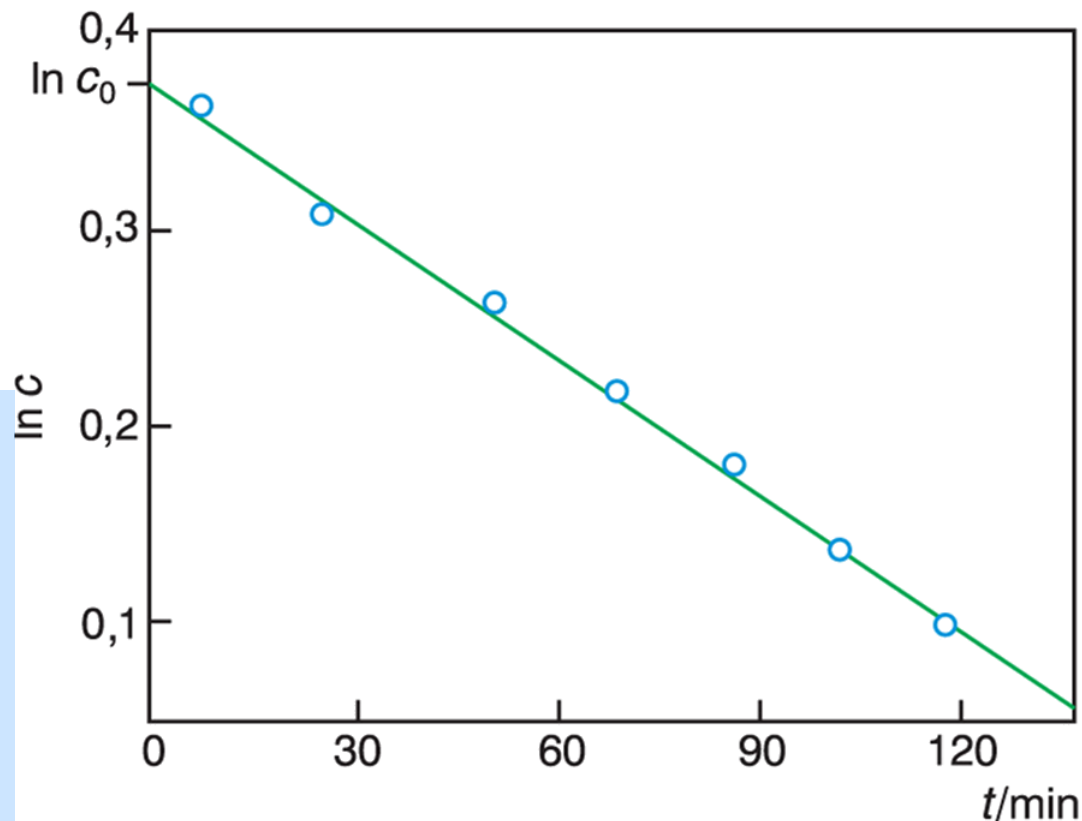
Equazione di una retta

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

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

$b = -k$  (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' $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\frac{1}{2}c_0$

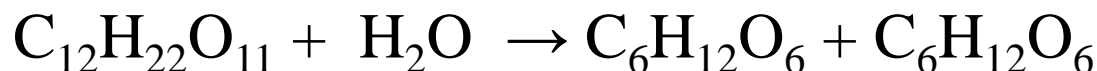
$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{c_0}{c} \longrightarrow \tau_{0,5} = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{c_0}{\frac{1}{2}c_0} = \frac{1}{k} \cdot \ln 2 = \frac{0.693}{k}$$

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

## Altri esempi di reazione del 1° ordine

### Idrolisi del saccarosio

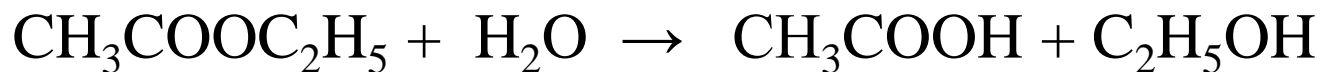
saccarosio + acqua  $\rightarrow$  glucosio + fruttosio



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

### Idrolisi degli esteri

acetato di etile + acqua  $\rightarrow$  acido acetico + etanolo



**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  $A=B$  ( $v = k \cdot c_A^2$ )  $\longrightarrow$

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2 \longrightarrow \frac{dc}{c^2} = -k \cdot dt \longrightarrow \int \frac{dc}{c^2} = -k \int dt$$

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

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

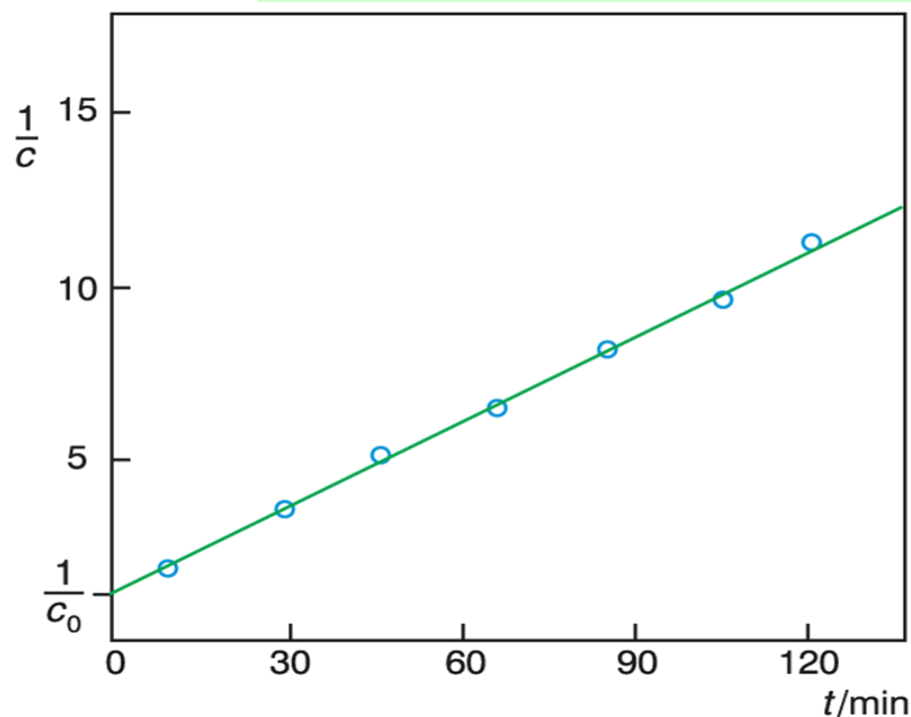
Equazione di una retta

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

$a = 1/c_0$  (ordinata all'origine)

$b = k$  (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:

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

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

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

Esempi di reazione del 2° ordine

**si trova sperimentalmente**



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**

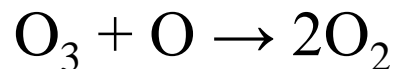
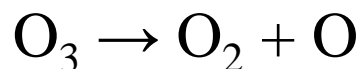


Di solito una reazione avviene in più *processi elementari*.

ad esempio



il meccanismo proposto prevede due stadi:



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

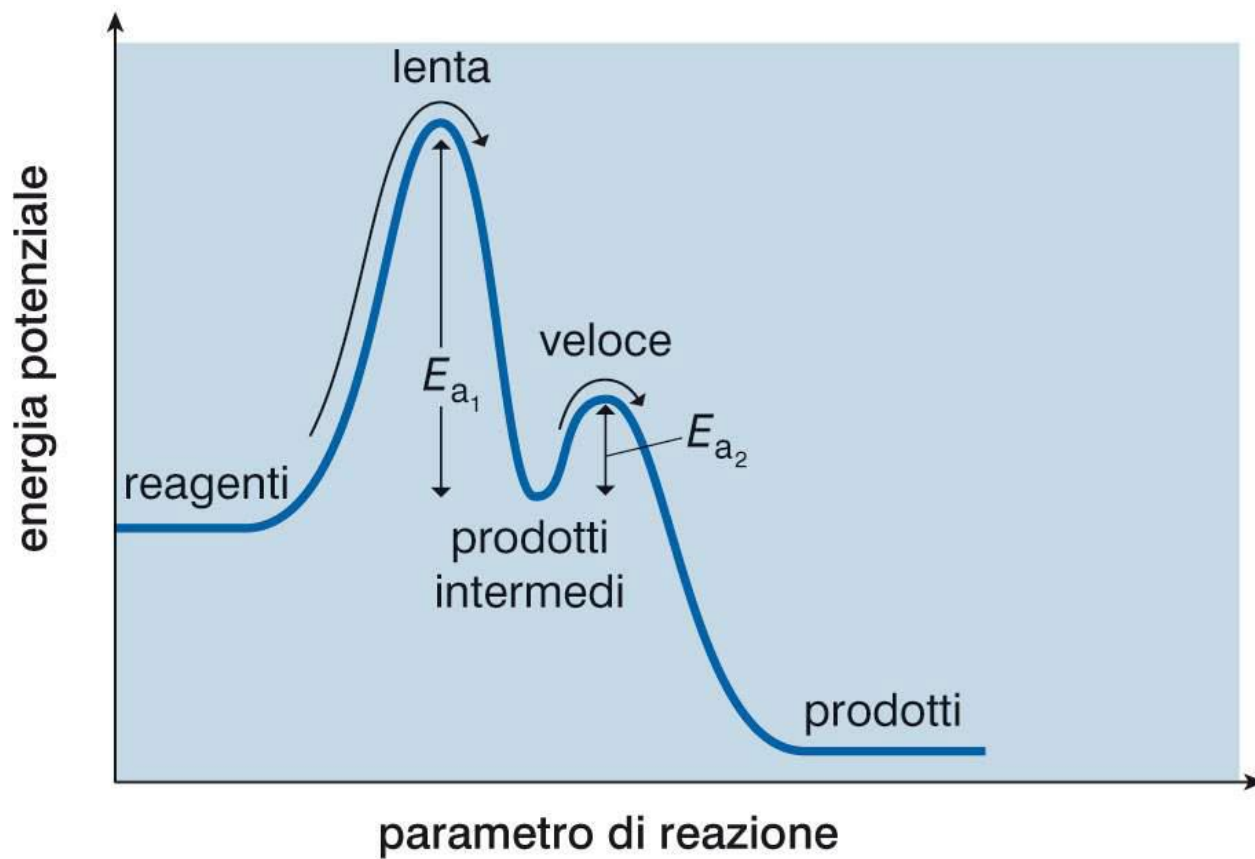
Se uno degli stadi è molto più lento degli altri, la velocità della reazione complessiva sarà uguale alla velocità di questo stadio

**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

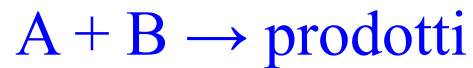
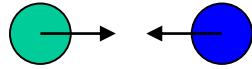
## 1) Monomolecolare



$$v = k_1 [A]$$

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

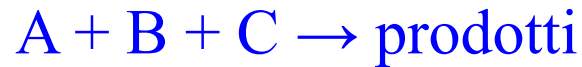
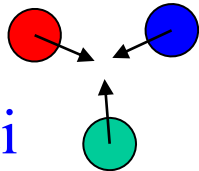
## 2) Bimolecolare



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

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

## 3) Trimolecolare



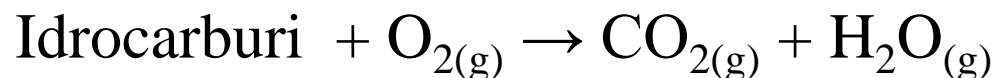
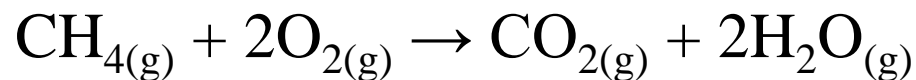
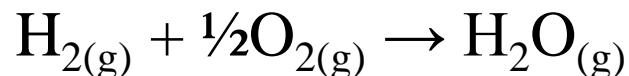
$$v = k_3 [A] \cdot [B] \cdot [C]$$

*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*.

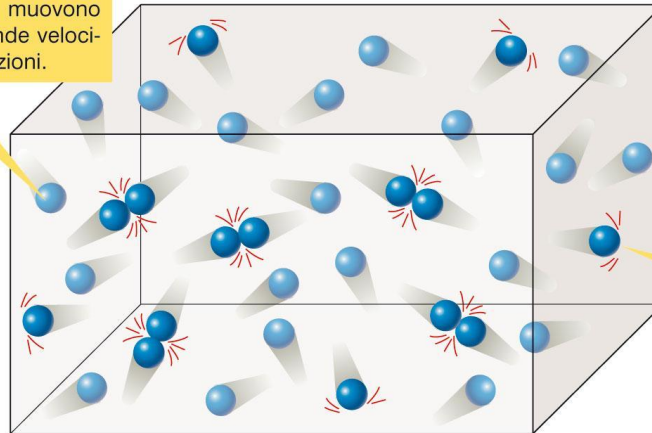
- ## Pressione

- Pascal (Pa)
- mm Hg
- atm

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

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

Le particelle si muovono nel vuoto a grande velocità in tutte le direzioni.

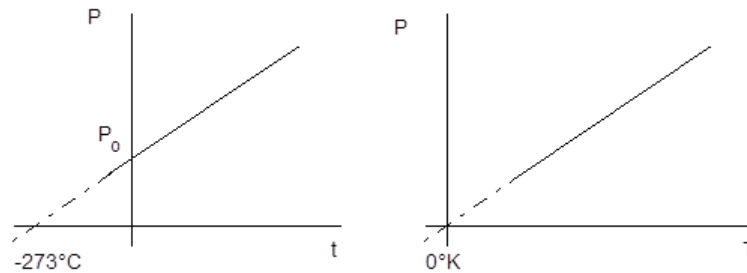


Il moto delle particelle è interrotto dagli urti tra di esse e con le pareti del contenitore.

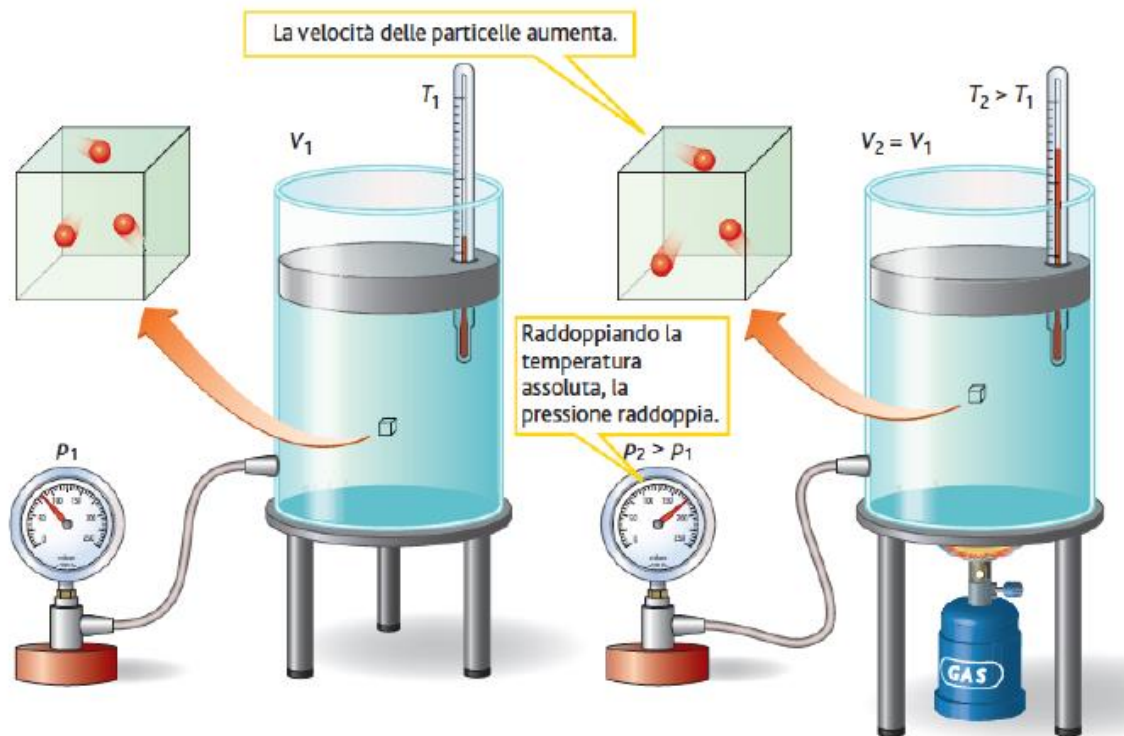
- Legge di Gay-Lussac: gas diversi a  $V = \text{cost}$  subiscono il **medesimo aumento** di **P** al variare della **T**

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<sub>t</sub> = Pressione alla temperatura di t°C  
P<sub>0</sub> = Pressione alla temperatura di 0°C





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

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).

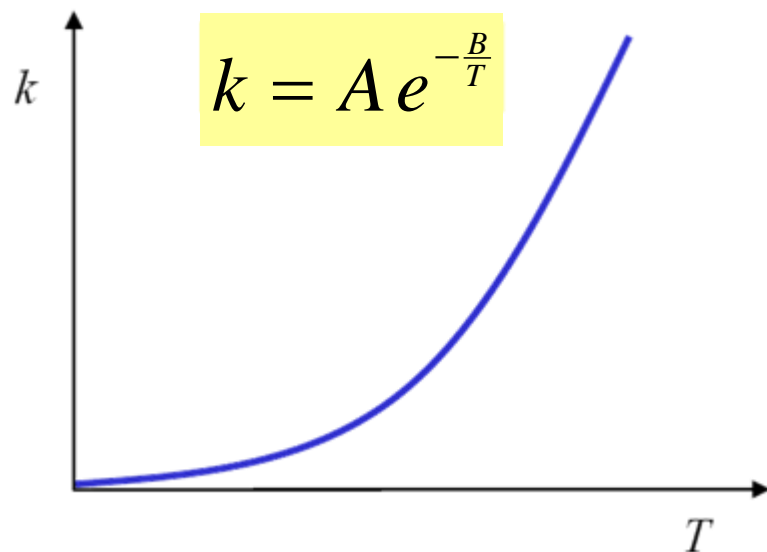
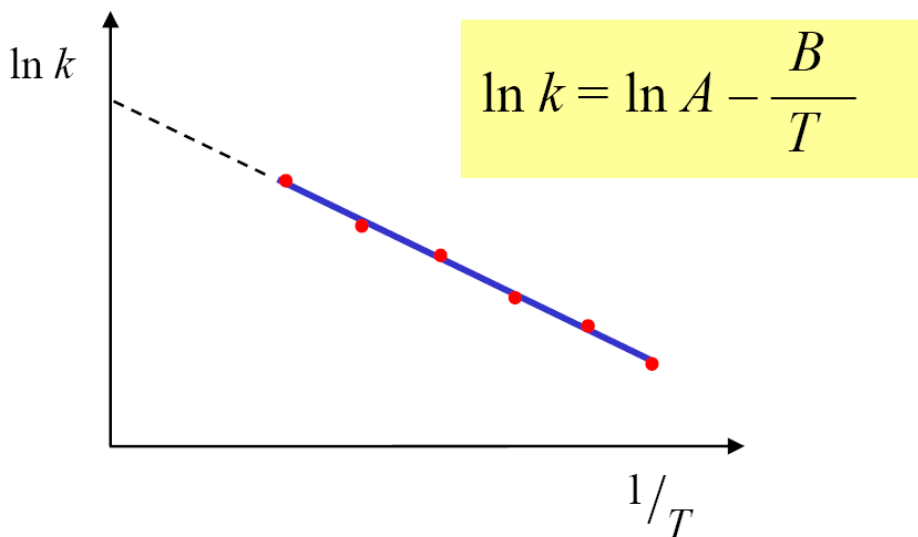


Diagramma  $\ln k \rightarrow 1/T$   
 Ordinata all'origine:  $\ln A$   
 Pendenza:  $-B = -E_a/R$

# 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

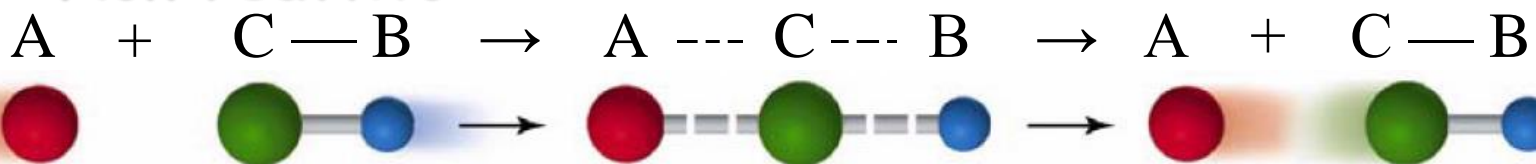
Le molecole per reagire devono urtarsi.

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

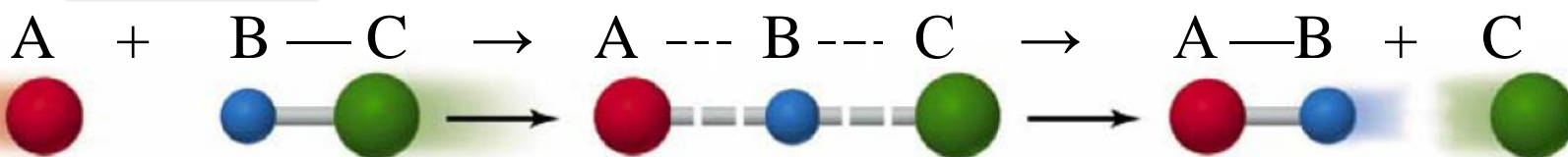
a) le molecole hanno un'adeguata orientazione (**sterico**)

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

**Non reattivo**

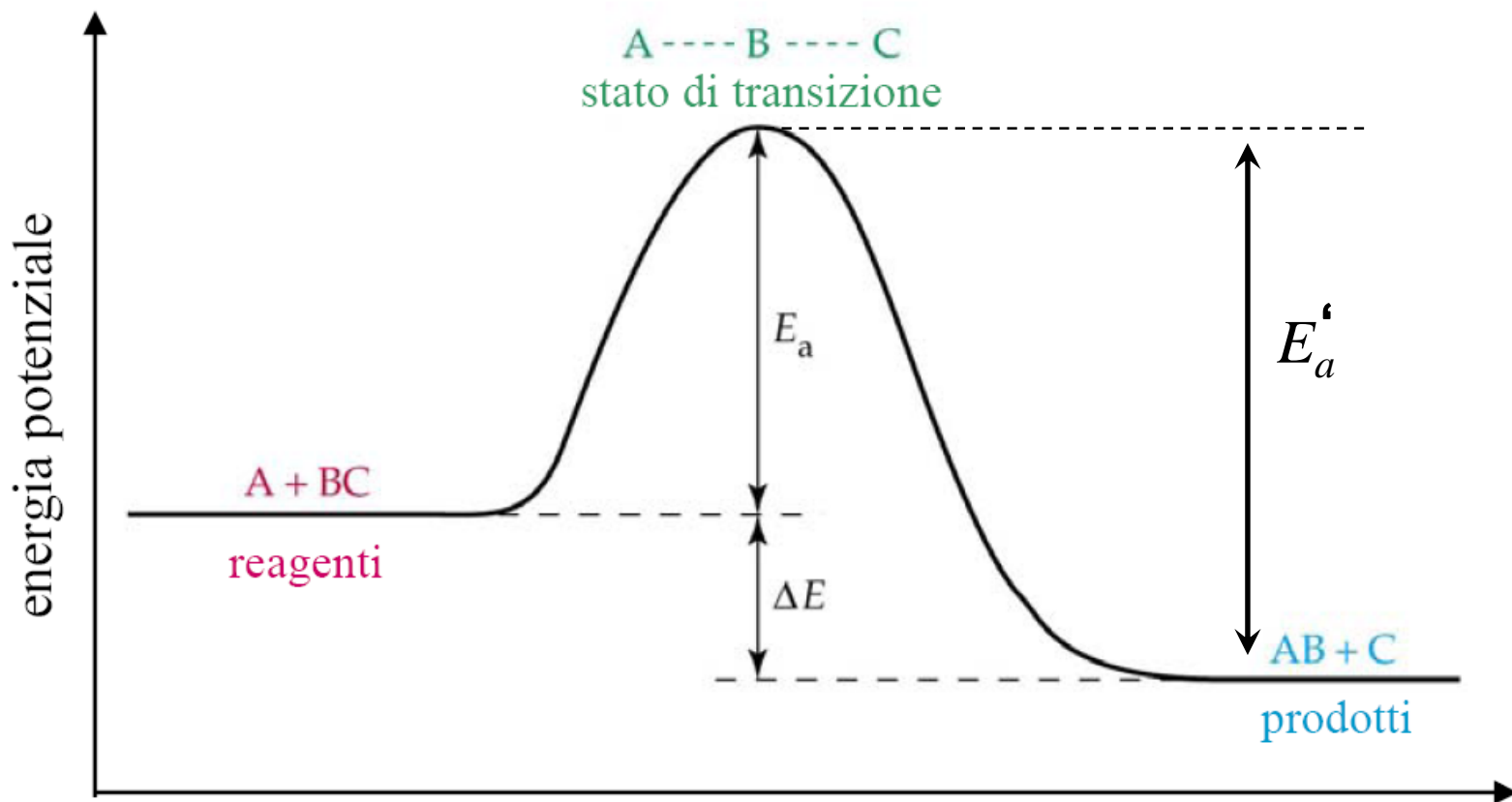


**Reattivo**

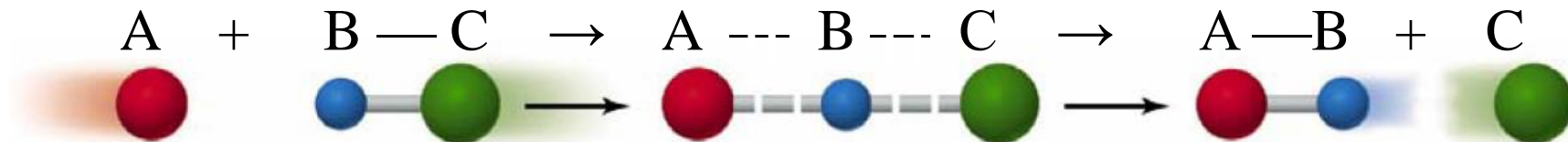


## b) Fattore energetico ( $E_a$ )

Complesso attivato



Coordinata di reazione



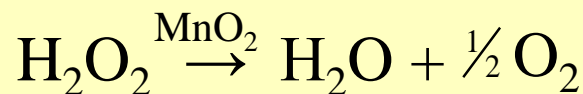
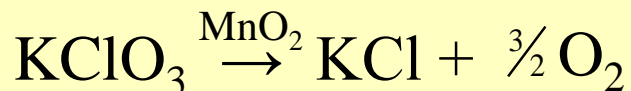
Per aumentare la velocità di una reazione chimica si può  
**aumentare la temperatura**, oppure **diminuire l'energia di attivazione**

## Catalisi delle reazioni chimiche

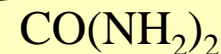
**Catalizzatore:** sostanza che aumenta la velocità di una reazione chimica, pur non partecipando alla reazione stessa (non viene consumato)

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

Es. tracce di  $\text{MnO}_2$  accelerano le reazioni



Tracce di **urea**  
la rallentano



AT1622383

SalonCare™  
PROFESSIONAL

**20**  
VOLUME  
CLEAR

STABILIZED FORMULA

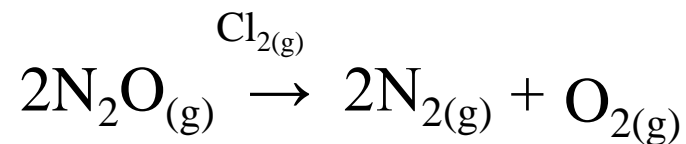


20 VOLUME CLEAR DEVELOPER  
DÉVELOPEUR TRANSPARENT 20 VOLUMES  
REVELADOR TRANSPARENTE DE 20 VOLUMENES

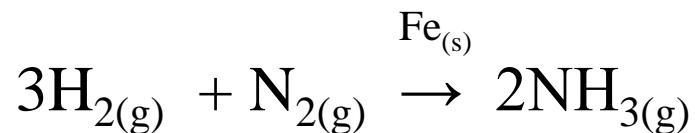
946 mL 32 fl. oz.



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



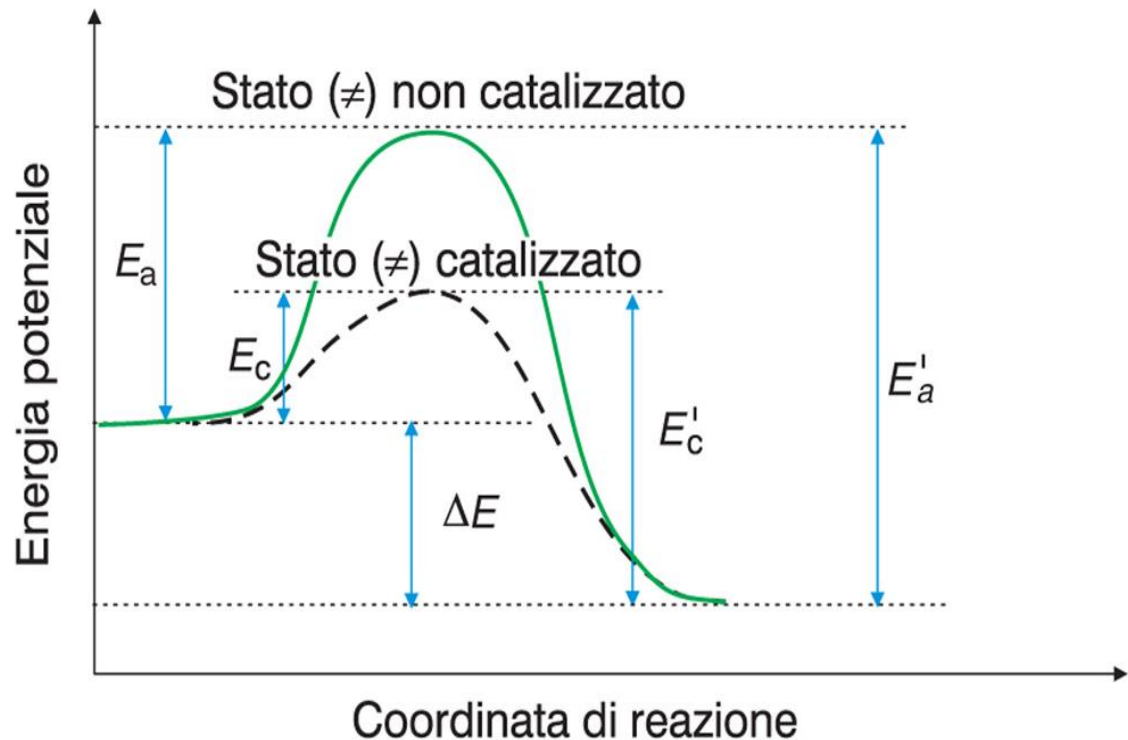
**Catalisi eterogenea (o di *superficie*):** il catalizzatore costituisce una fase distinta



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

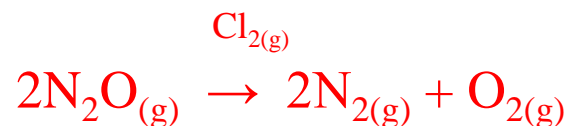
Il catalizzatore fa diminuire  $E_a$  per la reazione diretta e per la reazione inversa della stessa quantità il catalizzatore non influenza la posizione dell'equilibrio



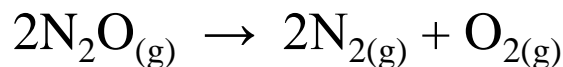
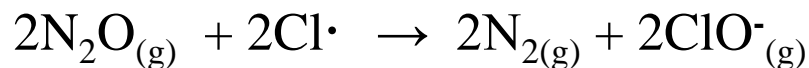


## a) Catalisi omogenea

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



### Meccanismo di reazione



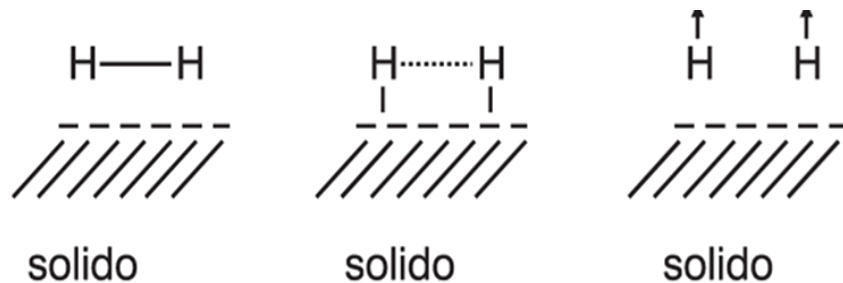
## b) Catalisi eterogenea

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.



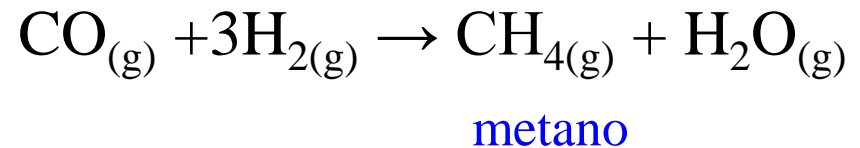
Agiscono da *centri attivi* le imperfezioni della superficie. (la superficie deve essere il più possibile *porosa*)

Ad alte temperature il materiale perde l'attività catalitica

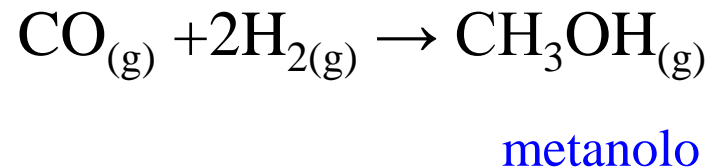
I catalizzatori solidi più comuni sono i metalli di transizione e gli ossidi dei metalli.

*Altamente specifici*

Co, Ni



ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



# 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:

$$v_1 = k_1[A]_t[B]_t$$

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

**all'equilibrio**

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

pertanto

$$v_1 = v_{-1}$$

$$v_{\text{eff}} = v_1 - v_{-1} = k_1[A]_t[B]_t - k_{-1}[C]_t[D]_t$$

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

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