

Cinetica chimica



Cinetica chimica

Istantanee



Lentissime

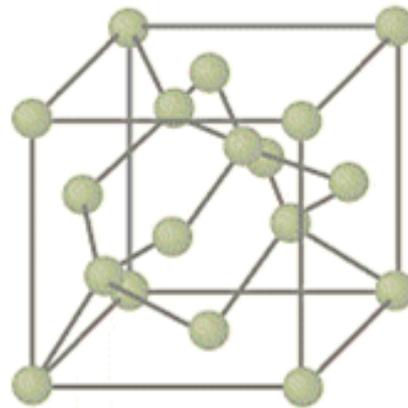
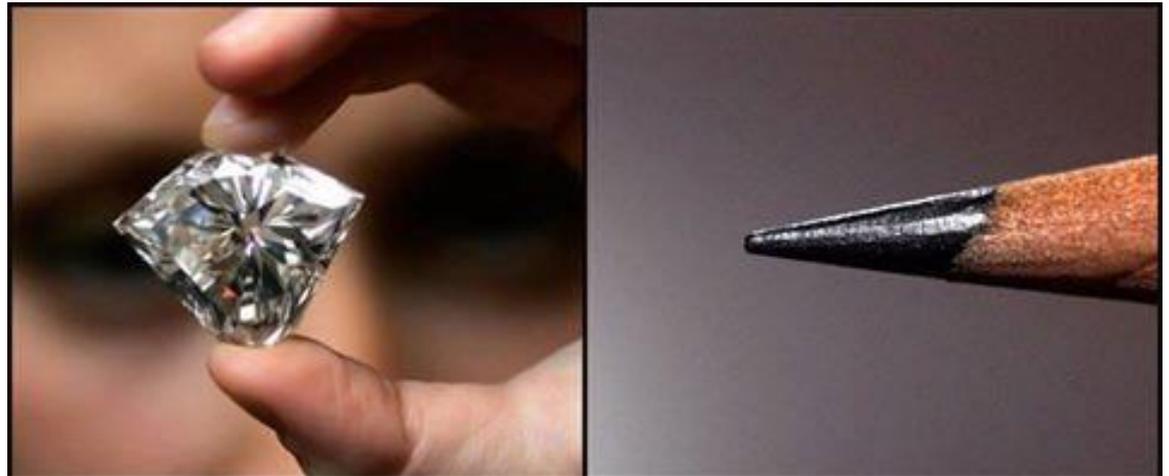


Cinetica chimica

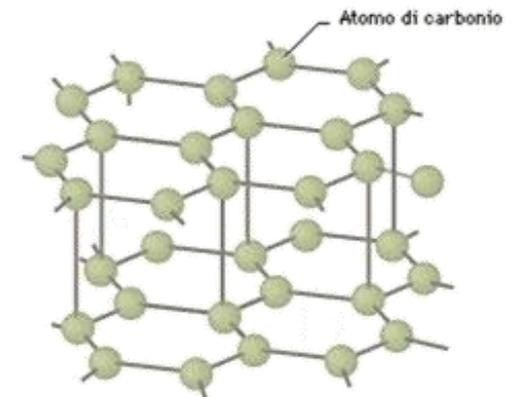
Termodinamica – si verifica la reazione?

Cinetica – con che velocità si verifica la reazione?

La conversione del
diamante in grafite è
favorita
termodinamicamente
ma la sua velocità è
quasi nulla



Diamante



Grafite

La velocità di una reazione

Termodinamica – si verifica la reazione?

Cinetica – con che velocità si verifica la reazione?

Velocità di reazione è la variazione di concentrazione di un reagente o di un prodotto al variare del tempo (M/s).

M=molarità



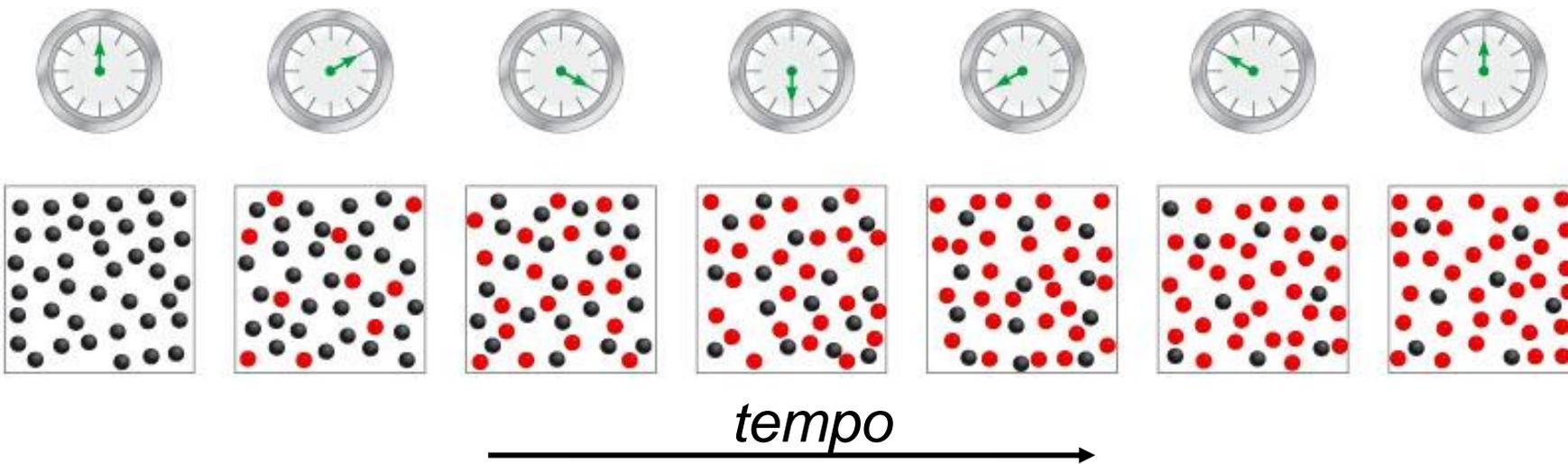
$$\text{velocità} = \ominus \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$\Delta[A]$ = variazione di concentrazione di A
nel tempo Δt

$$\text{velocità} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

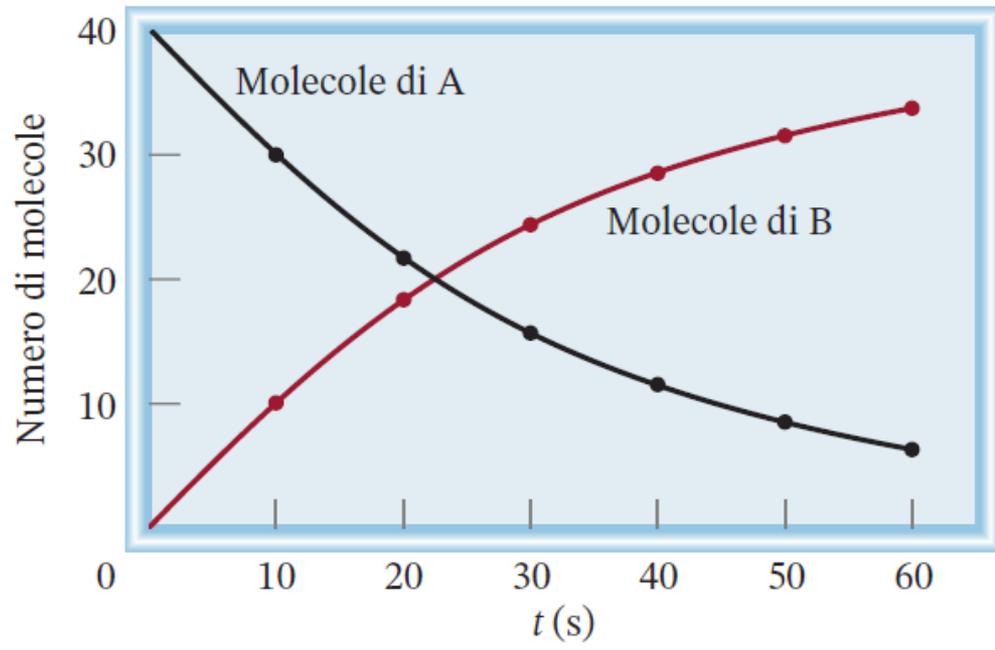
$\Delta[B]$ = variazione di concentrazione di B
nel tempo Δt

Poiché [A] diminuisce nel tempo, $\Delta[A]$ è **negativo**, quindi dobbiamo aggiungere un segno – affinché la v sia positiva



velocità = $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$

velocità = $\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$



Velocità di reazione e stechiometria

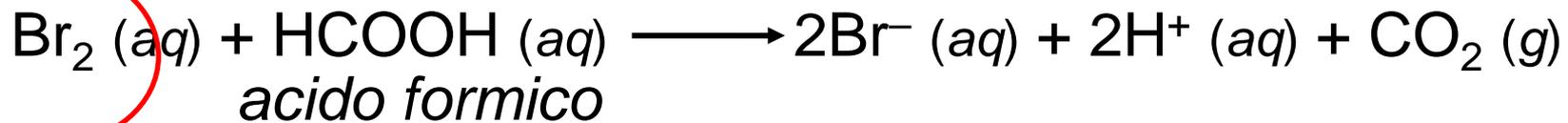


Due moli di A scompaiono per ogni mole di B che si forma.

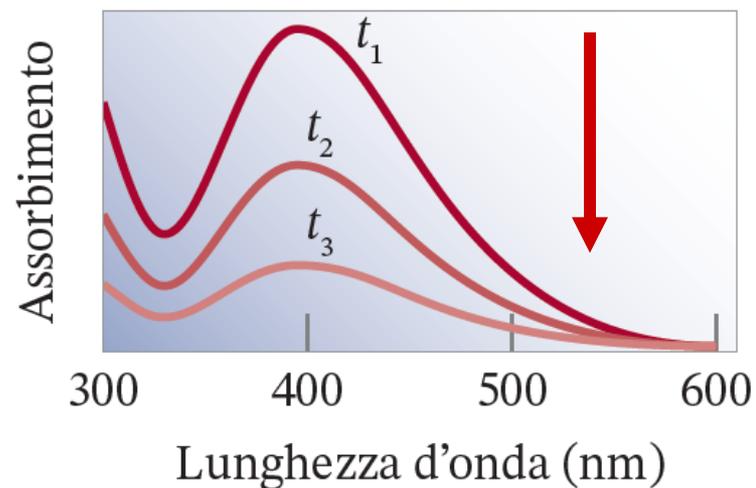
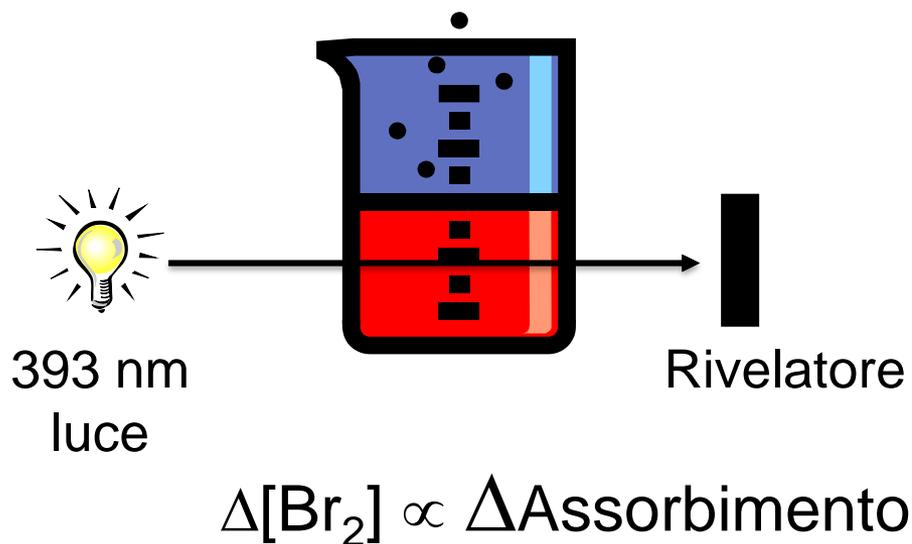
$$\text{velocità} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{velocità} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

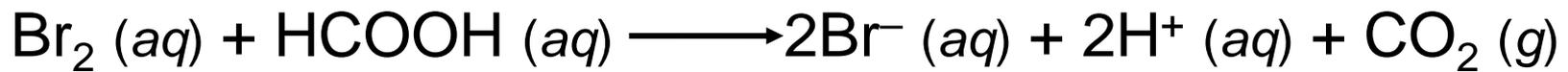


$$\text{velocità} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

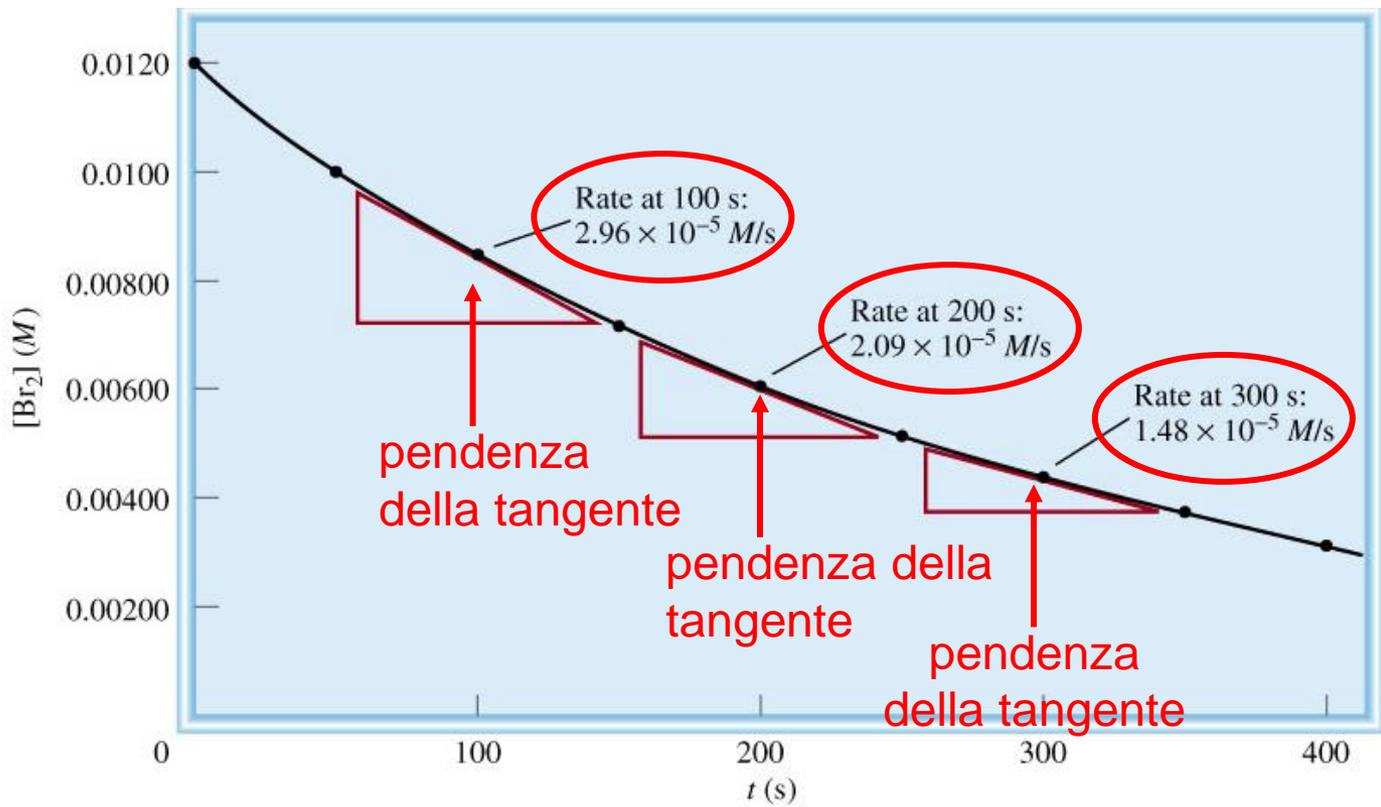


tempo





Time (s)	[Br ₂] (M)
0.0	0.0120
50.0	0.0101
100.0	0.00846
150.0	0.00710
200.0	0.00596
250.0	0.00500
300.0	0.00420
350.0	0.00353
400.0	0.00296



$$\text{Velocità media} = - \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = - \frac{[\text{Br}_2]_{\text{finale}} - [\text{Br}_2]_{\text{iniziale}}}{t_{\text{finale}} - t_{\text{iniziale}}}$$

Velocità istantanea = velocità in un momento specifico nel tempo

Sarà data dalla pendenza della tangente, ossia derivata della concentrazione rispetto al tempo.

TABLE 13.1

Rates of the Reaction Between Molecular Bromine and Formic Acid at 25°C

Time (s)	[Br ₂] (M)	Rate (M/s)	$k = \frac{\text{rate}}{[\text{Br}_2]} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
0.0	0.0120	4.20×10^{-5}	3.50×10^{-3}
50.0	0.0101	3.52×10^{-5}	3.49×10^{-3}
100.0	0.00846	2.96×10^{-5}	3.50×10^{-3}
150.0	0.00710	2.49×10^{-5}	3.51×10^{-3}
200.0	0.00596	2.09×10^{-5}	3.51×10^{-3}
250.0	0.00500	1.75×10^{-5}	3.50×10^{-3}
300.0	0.00420	1.48×10^{-5}	3.52×10^{-3}
350.0	0.00353	1.23×10^{-5}	3.48×10^{-3}
400.0	0.00296	1.04×10^{-5}	3.51×10^{-3}

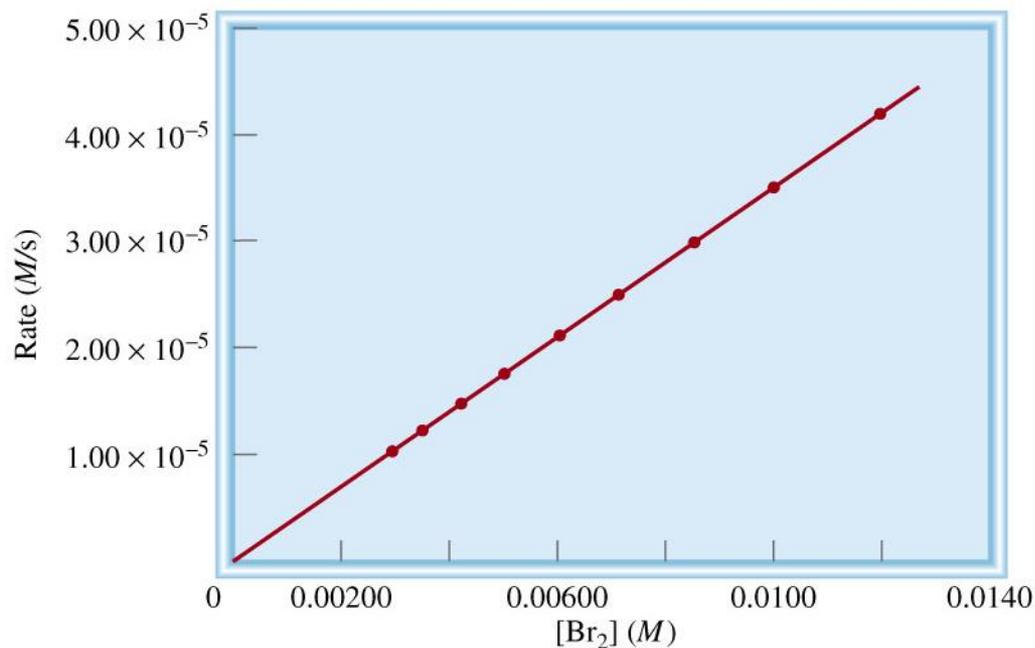
velocità \propto [Br₂]

velocità = k [Br₂]

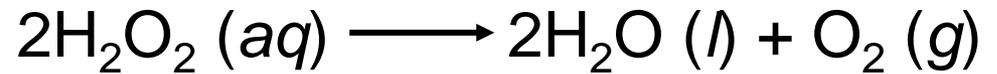
$$k = \frac{\text{velocità}}{[\text{Br}_2]}$$

= **costante cinetica**

$$= 3.50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$



Se uno dei prodotti di reazione è un gas possiamo usare un manometro per determinare v

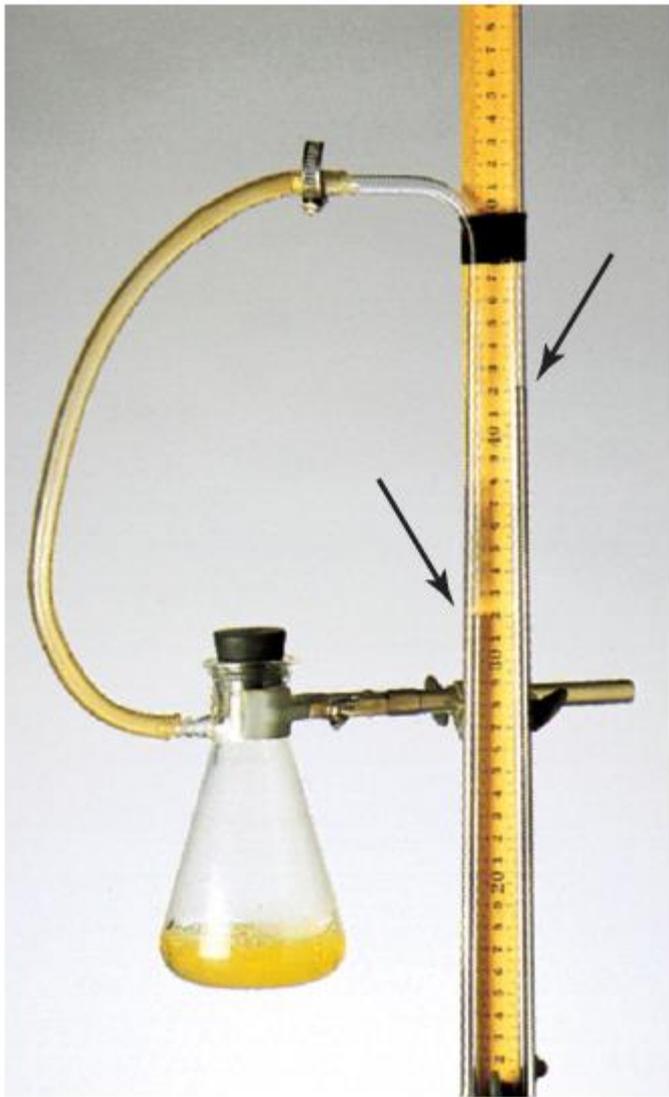


$$PV = nRT$$

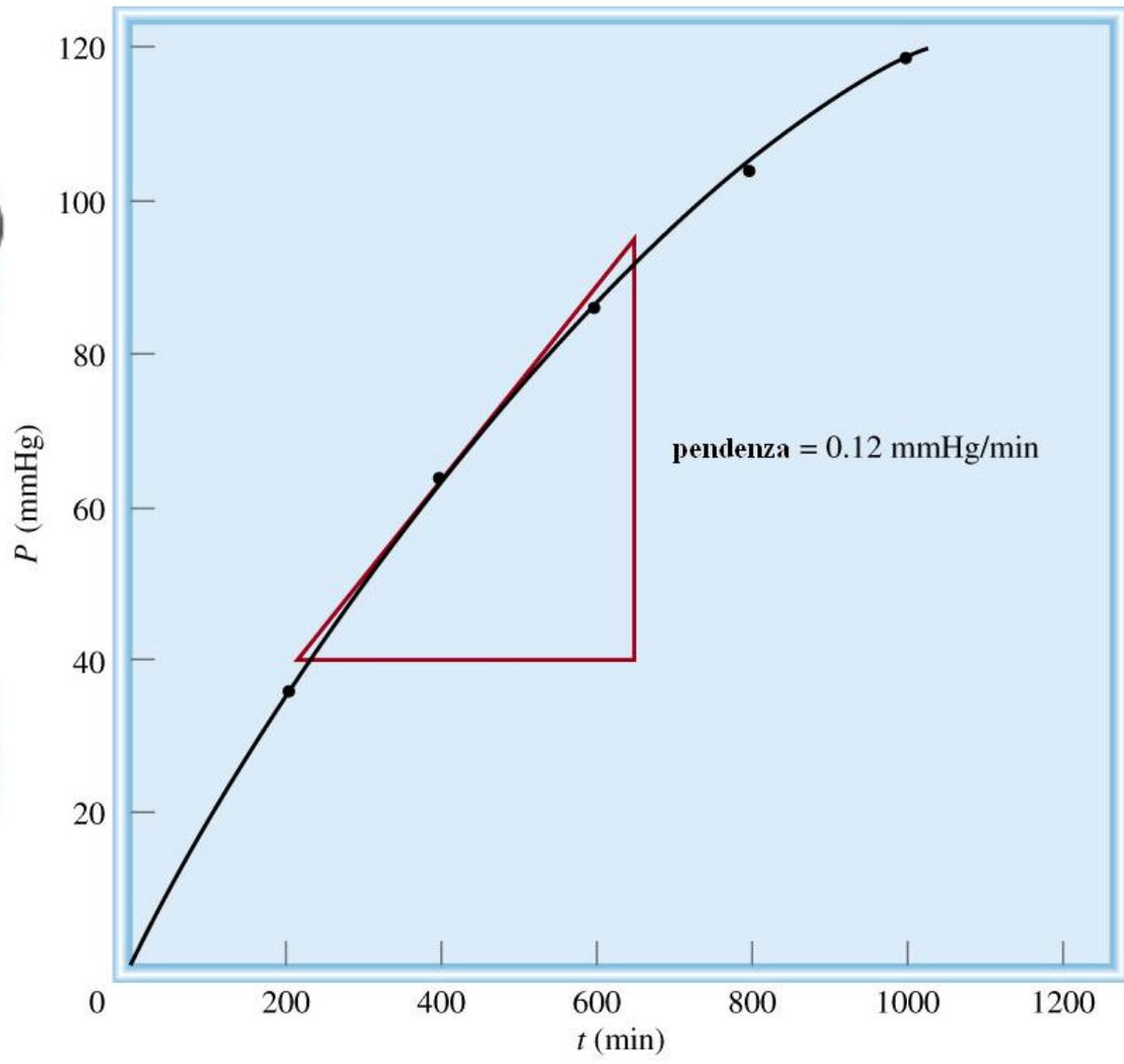
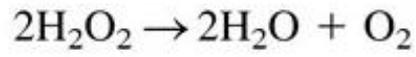
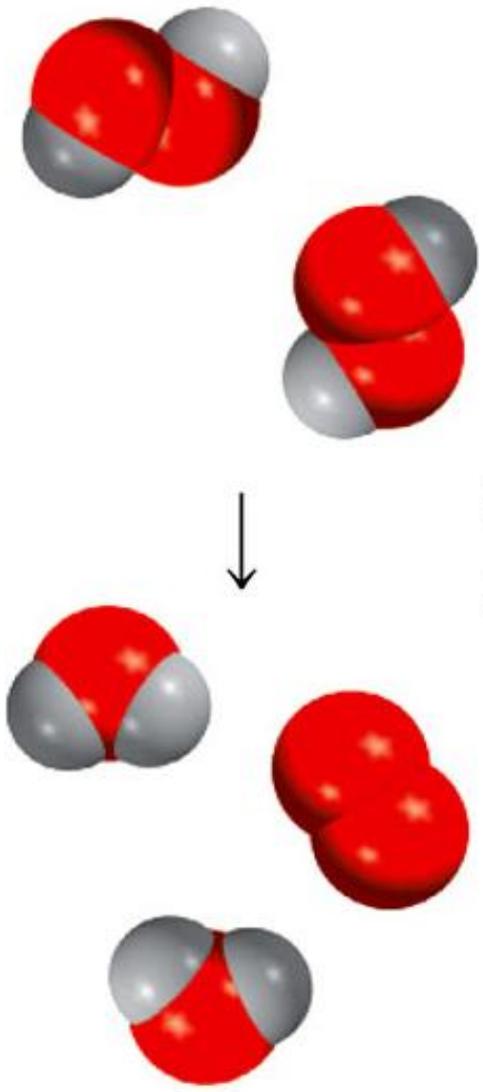
$$P = \frac{n}{V} RT = [\text{O}_2]RT$$

$$[\text{O}_2] = \frac{1}{RT} P$$

$$\text{velocità} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{RT} \frac{\Delta P}{\Delta t}$$

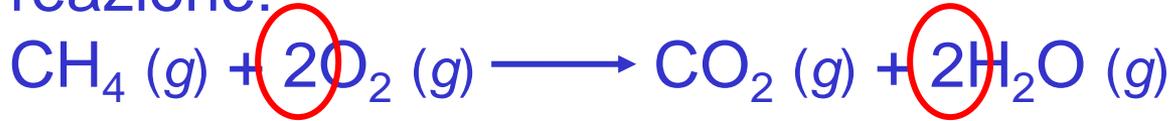


Misura di ΔP nel tempo





Scrivi la espressione della velocità per la seguente reazione:



$$\text{velocità} = -\frac{\Delta[\text{CH}_4]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$



La velocità di una reazione

La velocità di una reazione dipende principalmente dalla natura dei reagenti.

A parità di natura dei reagenti, la velocità dipende dai seguenti fattori:

- **concentrazione dei reagenti**
- **superficie di contatto dei reagenti**
- **radiazioni**
- **temperatura**
- **catalizzatori**

Le equazioni cinetiche

Le reazioni procedono con una legge cinetica che non può essere prevista e che pertanto deve essere determinata sperimentalmente.

L'**equazione cinetica** esprime la relazione tra la velocità di reazione, la costante cinetica e le concentrazioni dei reagenti elevate ad una certa potenza.



La reazione è di ordine **x** rispetto ad A

La reazione è di ordine **y** rispetto ad B

$$\text{Velocità} = k [A]^x [B]^y$$

L'ordine di reazione globale è (**x+y**)

L'ordine di reazione si può ricavare solo sperimentalmente, così come k.
quando è uguale ad **1** si dice che la reazione è di **primo ordine** rispetto a quel reagente

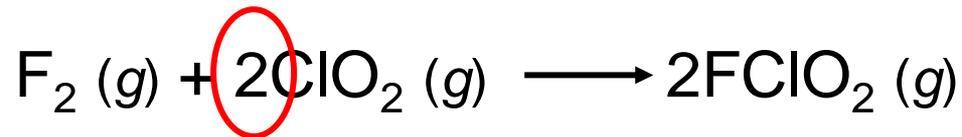
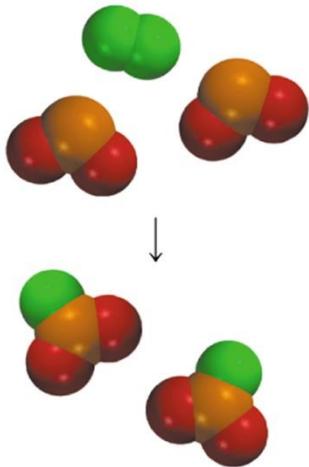
quando è uguale a **2** è di **secondo ordine** rispetto a quel reagente

quando è uguale a **3** è di **terzo ordine** rispetto a quel reagente

Sono più frequenti le prime due; non sono note di reazioni di ordine superiore.

Le equazioni cinetiche

- Le equazioni cinetiche sono sempre determinate **sperimentalmente**.
- L'ordine di reazione è **sempre** definito in funzione delle concentrazioni dei reagenti (e non dei prodotti)
- L'ordine di un reagente **non è il coefficiente stechiometrico** del reagente che si trova nella equazione bilanciata.



$$x=1$$

$$y=1$$

$$\text{ordine globale} = 2$$

$$\text{velocità} = k [\text{F}_2][\text{ClO}_2]^1$$

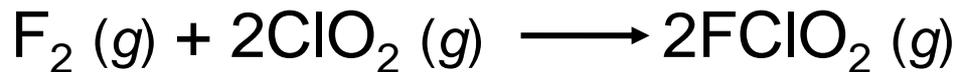


Tabella 14.1 Dati di velocità per la reazione fra F_2 e ClO_2

$[\text{F}_2]$ (M)	$[\text{ClO}_2]$ (M)	Velocità iniziale (M/s)
1) 0.10	0.010	1.2×10^{-3}
2) 0.10	0.040	4.8×10^{-3}
3) 0.20	0.010	2.4×10^{-3}

$$\text{velocità} = k [\text{F}_2]^x [\text{ClO}_2]^y$$

Raddoppia $[\text{F}_2]$ con $[\text{ClO}_2]$ costante

La velocità raddoppia

$$x = 1$$

Quadruplica $[\text{ClO}_2]$ con $[\text{F}_2]$ costante

$$\text{Velocità} = k [\text{F}_2][\text{ClO}_2]$$

La velocità quadruplica

$$y = 1$$



Determina l'equazione cinetica e calcola la costante cinetica della seguente reazione dai seguenti dati:



Esperimento	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$	$[\text{I}^-]$	Velocità iniziale (M/s)
1	0.08	0.034	2.2×10^{-4}
2	0.08	0.017	1.1×10^{-4}
3	0.16	0.017	2.2×10^{-4}

$$\text{velocità} = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^x [\text{I}^-]^y$$

$$y = 1$$

$$x = 1$$

$$\text{velocità} = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-]$$

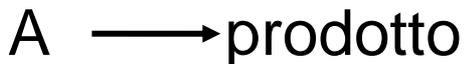
Raddoppi $[\text{I}^-]$, la velocità raddoppia (esperimento 1 & 2)

Raddoppi $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$, la velocità raddoppia (esperimento 2 & 3)

$$k = \frac{\text{velocità}}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-]} = \frac{2.2 \times 10^{-4} \text{ M/s}}{(0.08 \text{ M})(0.034 \text{ M})} = 0.08/\text{M}\cdot\text{s}$$

Relazione fra le concentrazioni dei reagenti e il tempo

Reazioni del primo ordine



velocità = $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$

velocità = $k[A]$

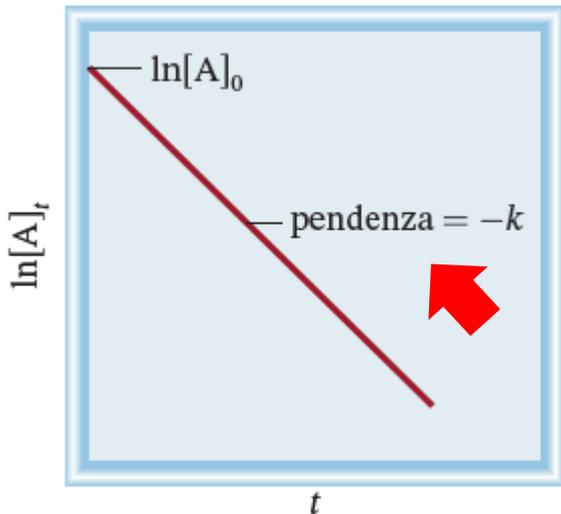
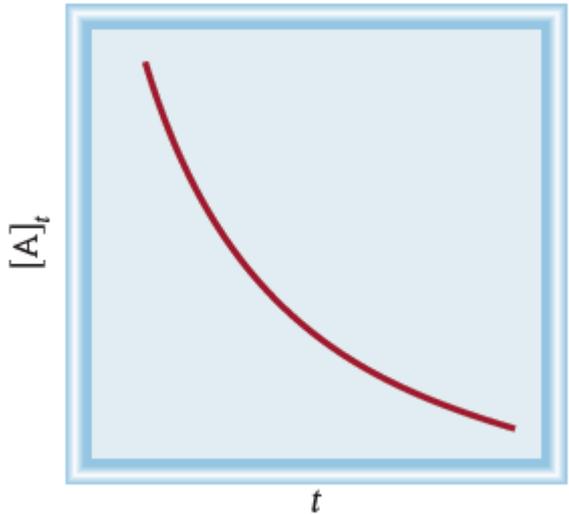
$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$

$k = \frac{\text{velocità}}{[A]} = \frac{M/s}{M} = 1/s \text{ o } s^{-1}$

Usando il calcolo differenziale

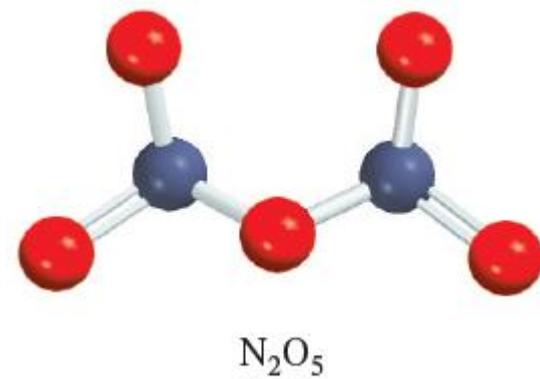
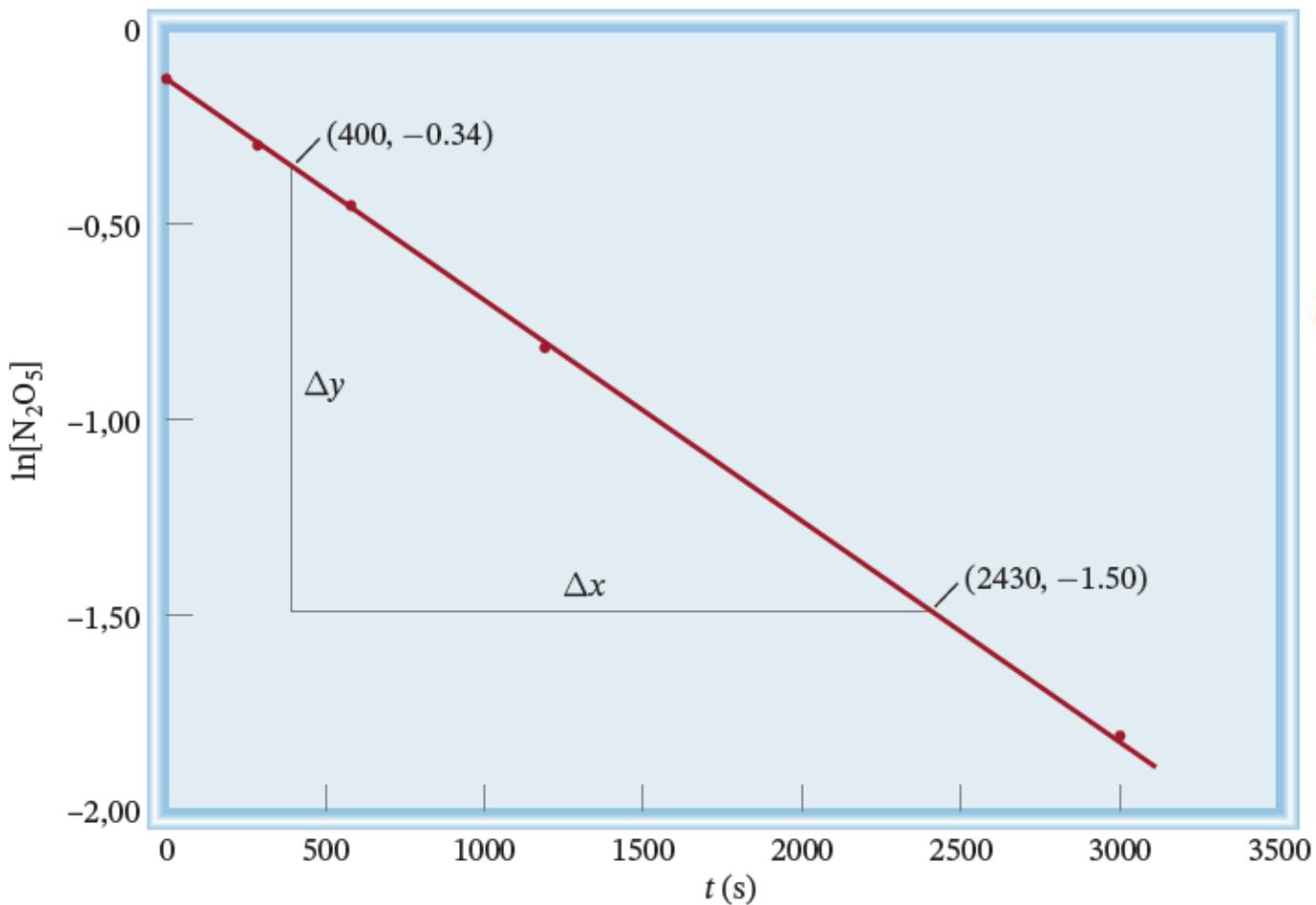
$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$

$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$



$[A]_t$ concentrazione di A al tempo t

$[A]_0$ concentrazione di A al tempo $t=0$



Reazioni del primo ordine

Il **tempo di dimezzamento**, $t_{1/2}$, è il tempo richiesto perché la concentrazione di un reagente diminuisca alla metà della concentrazione iniziale.

$$t_{1/2} = t \text{ quando } [A] = [A]_0/2$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2}}{k} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$



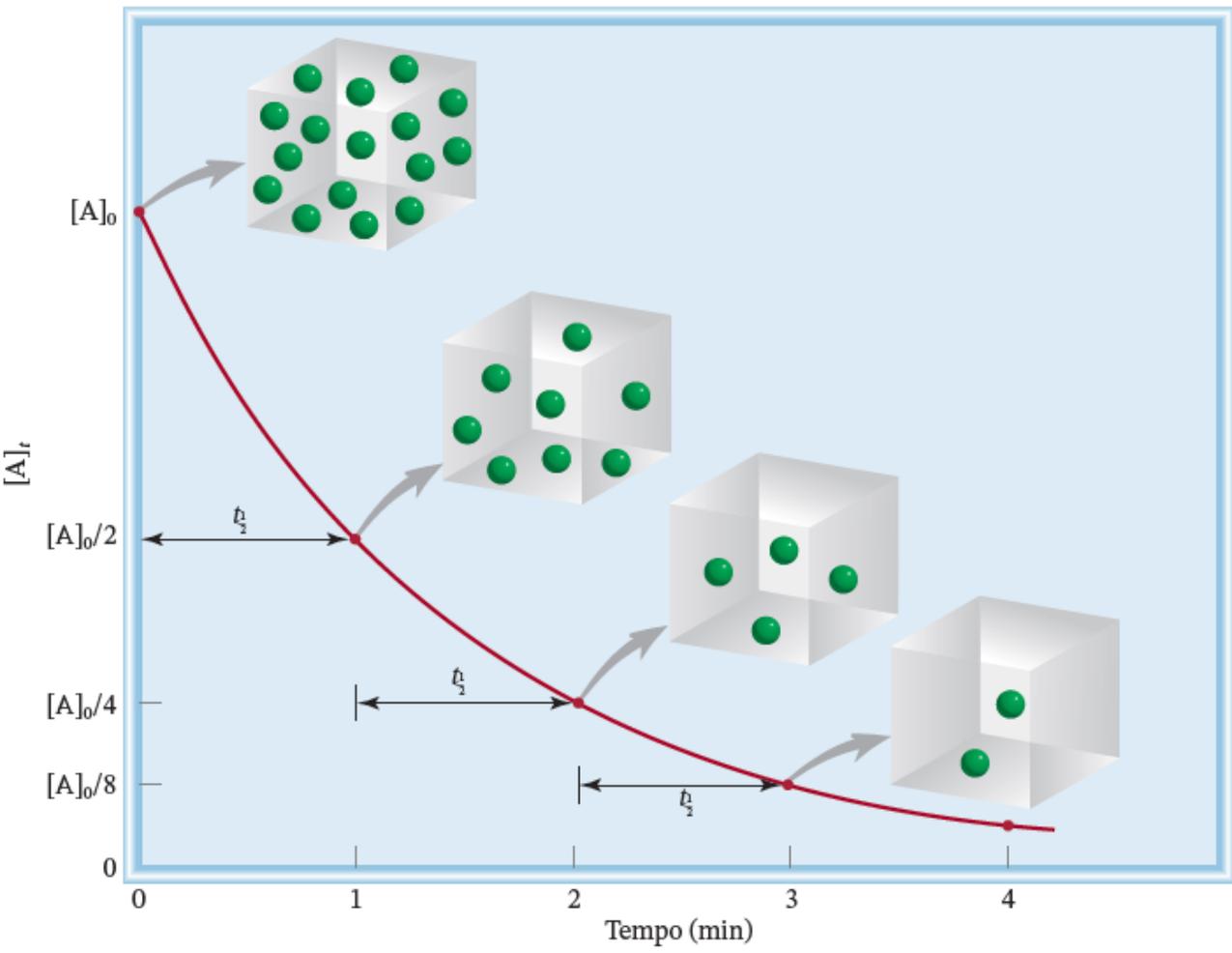
Qual è il tempo di dimezzamento di N_2O_5 se si decompone con una costante cinetica di $5.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$?

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{5.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = 1200 \text{ s} = 20 \text{ minuti}$$

Come fai a sapere che le decomposizioni sono del primo ordine?

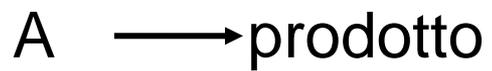
Dimensione di $k \text{ (s}^{-1}\text{)}$ Il $t_{1/2}$ è indipendente dalla concentrazione iniziale di A

Reazioni del primo ordine



N° di emivite	$[A] = [A]_0/n$
1	2
2	4
3	8
4	16

Reazioni del secondo ordine



velocità = $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$ velocità = $k [A]^2$

$k = \frac{\text{velocità}}{[A]^2} = \frac{M/s}{M^2} = 1/M \cdot s$

$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k [A]^2$

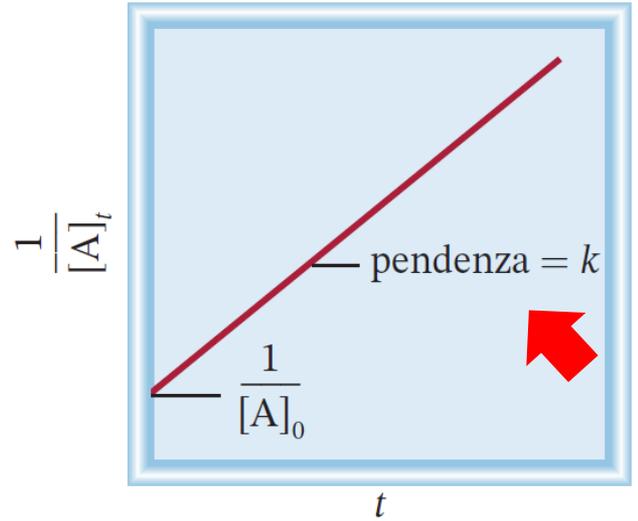
$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

[A] concentrazione di A al tempo t

[A]₀ concentrazione di A al tempo t=0

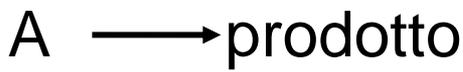
$t_{1/2} = t$ quando $[A] = [A]_0/2$

$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$



Il $t_{1/2}$ è inversamente proporzionale alla concentrazione iniziale di A

Reazioni di ordine zero



$$\text{velocità} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$\text{velocità} = k [A]^0 = k$$

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k$$

La velocità è indipendente dalla concentrazione di A

$$k = \frac{\text{velocità}}{[A]^0} = M/s$$

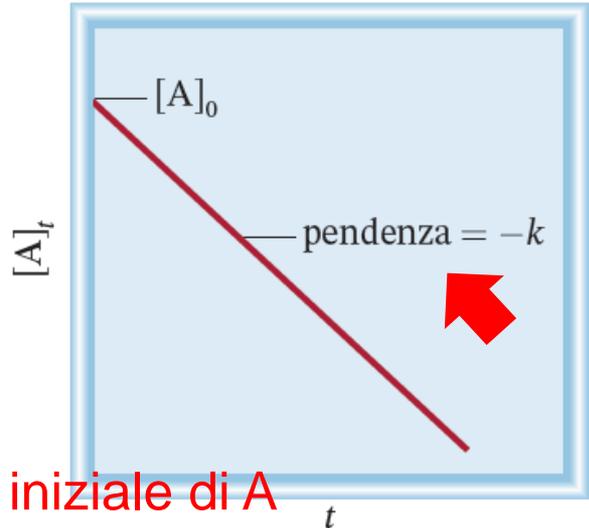
[A] concentrazione di A al tempo t

[A]₀ concentrazione di A al tempo $t=0$

$$[A] = [A]_0 - kt$$

$$t_{1/2} = t \text{ quando } [A] = [A]_0/2$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$



Il $t_{1/2}$ è direttamente proporzionale alla concentrazione iniziale di A

Riassunto delle cinetiche di reazioni di ordine zero, di primo e di secondo ordine

Ordine	Equazione cinetica	Equazione concentrazione-tempo	Emivita
0	velocità = k	$[A] = [A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
1	velocità = $k [A]$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	velocità = $k [A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

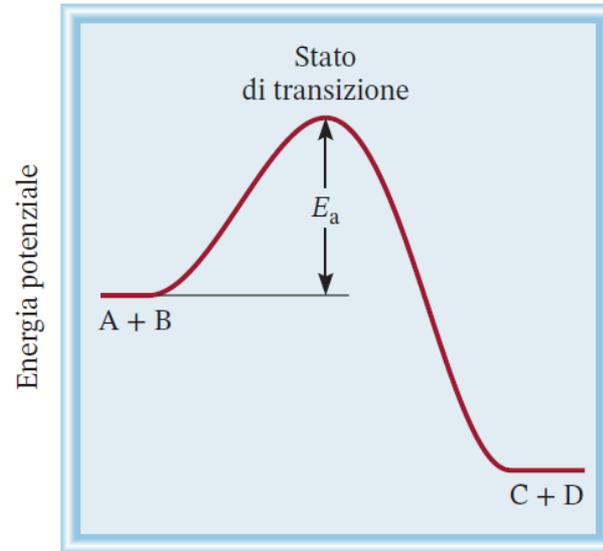
La velocità di una reazione

La velocità di una reazione dipende principalmente dalla natura dei reagenti.

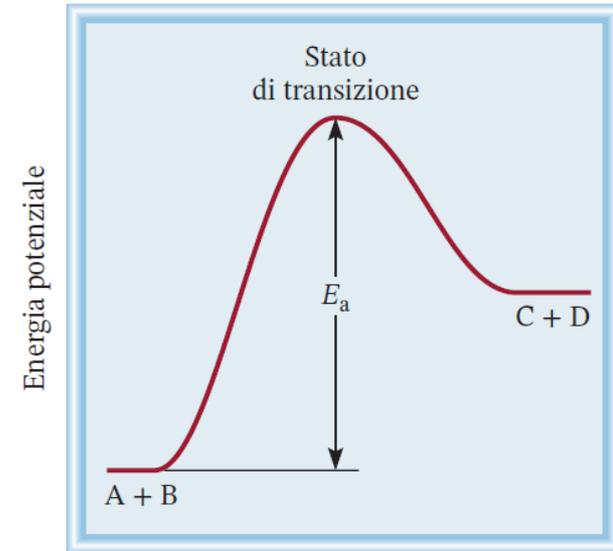
A parità di natura dei reagenti, la velocità dipende dai seguenti fattori:

- **superficie di contatto dei reagenti**
- **radiazioni**
- **temperatura**
- **catalizzatori**

Energia di attivazione



Stato di avanzamento della reazione



Stato di avanzamento della reazione

L'**energia di attivazione** (E_a) è la quantità minima di energia richiesta per avviare una reazione.

Ogni stadio di una reazione ha una propria E_a e l' E_a dello stadio più lento è quella che condiziona il decorso della reazione.

- **Teoria delle collisioni**
- **Teoria dello stato di transizione**

Energia di attivazione

➤ Teoria delle collisioni



La velocità di una reazione sarà direttamente proporzionale alla frequenza della collisioni

$$v \propto \frac{\text{numerocollisioni}}{\text{sec}} \quad v = k [A] [B]$$


Non tutti gli urti che si verificano tra molecole, ioni o atomi, sono in grado di portare alla formazione del prodotto.

Solo gli urti che si verificano tra particelle dotate di una energia maggiore o uguale ad un valore minimo, saranno in grado di formare il prodotto.

$$E_a \propto \frac{1}{\text{freq}}$$

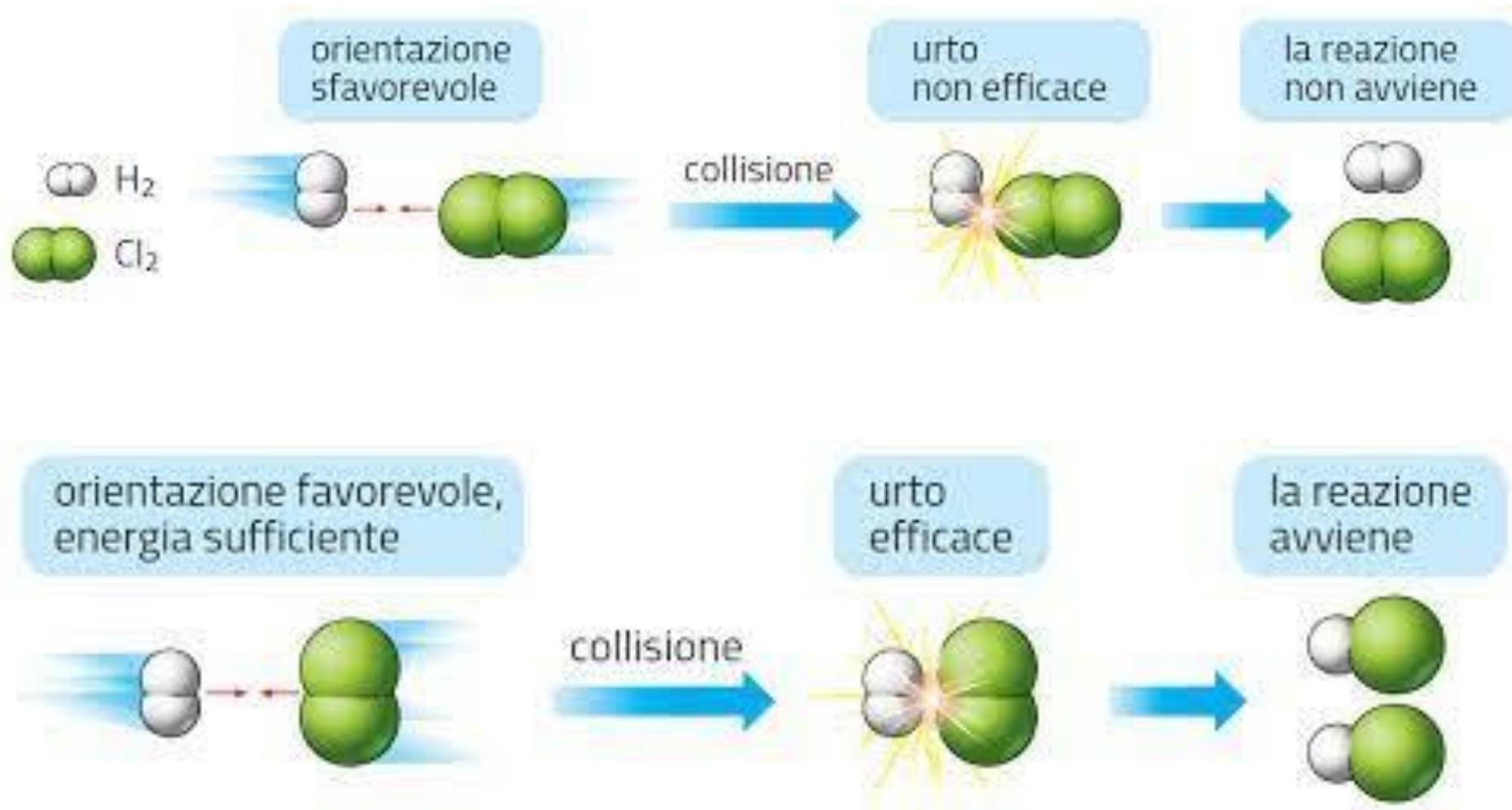


Quanto minore è l' E_a tanto maggiore sarà la velocità della reazione perché maggiore sarà la frequenza degli urti efficaci

Energia di attivazione

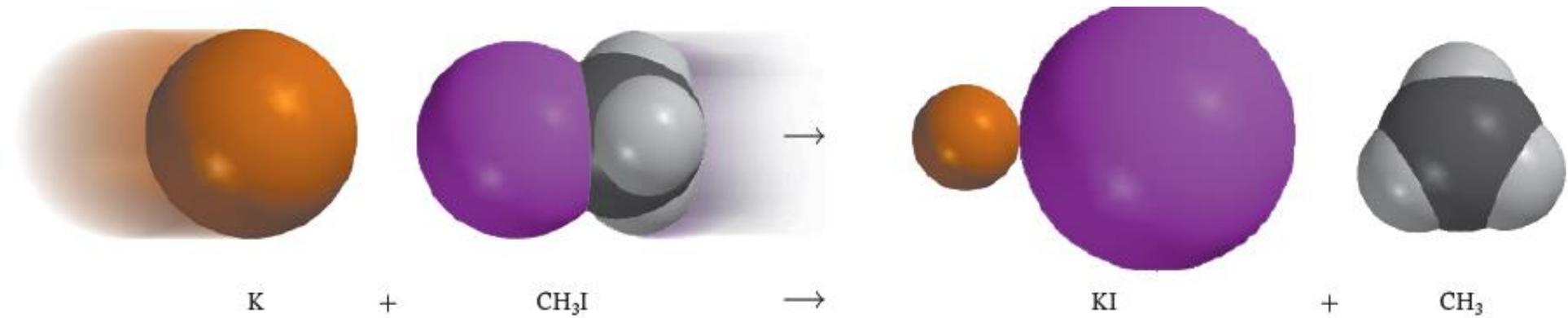
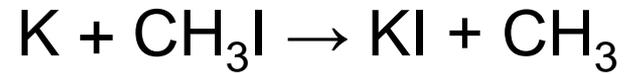
➤ Teoria delle collisioni

Dobbiamo considerare anche il **fattore sterico** o **spaziale**

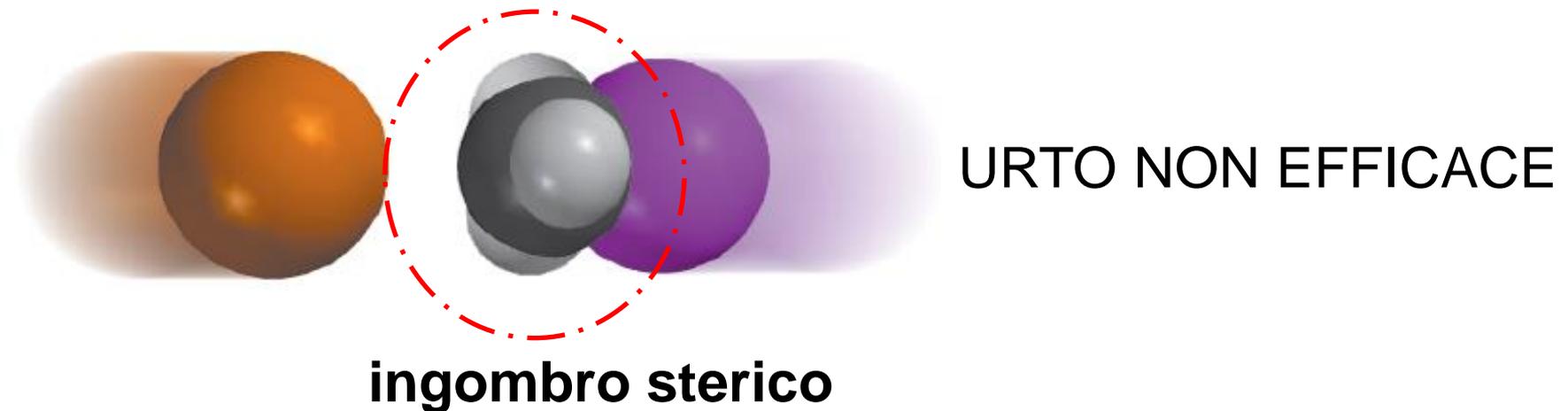


Energia di attivazione

➤ Teoria delle collisioni



URTO EFFICACE

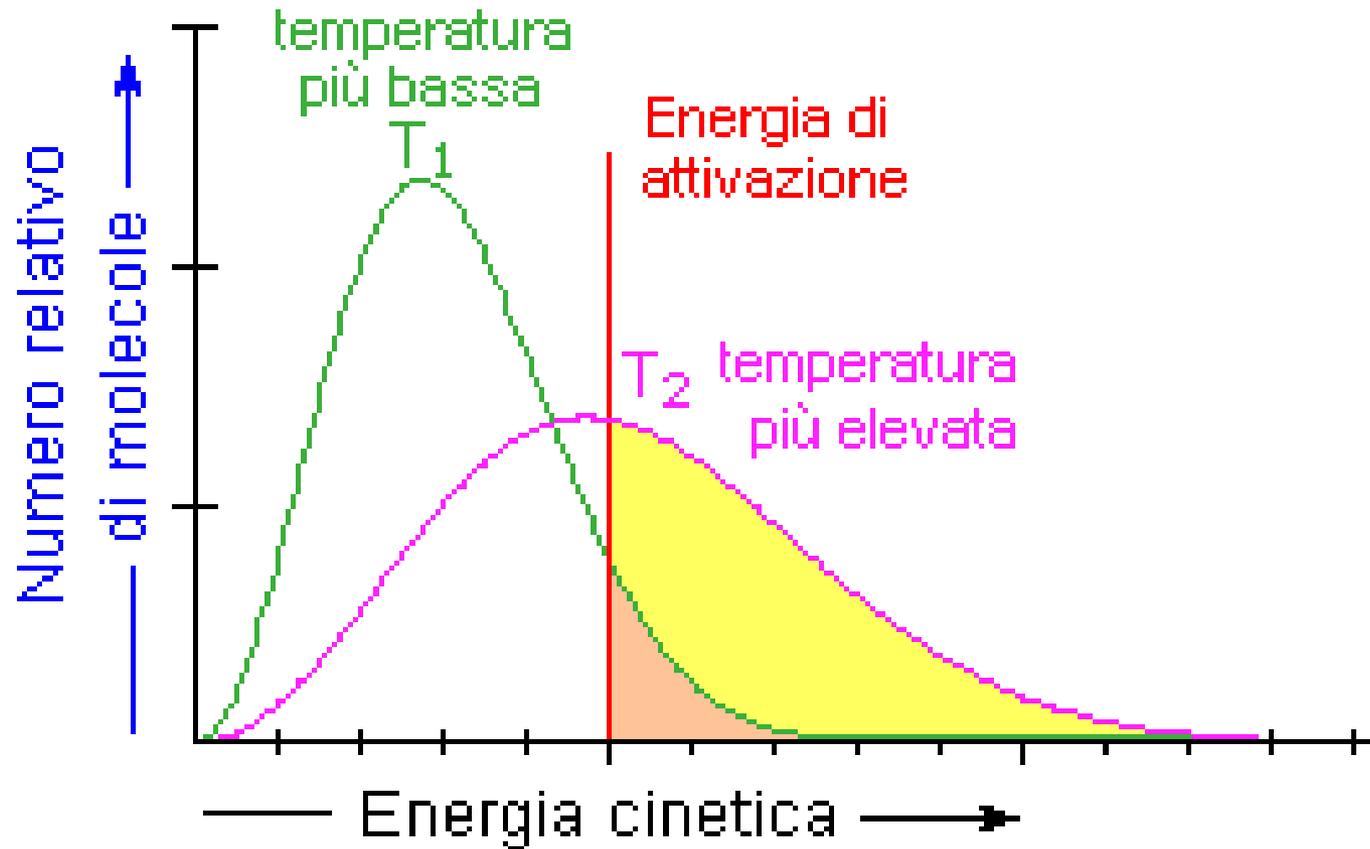


ingombro sterico

URTO NON EFFICACE

Energia di attivazione

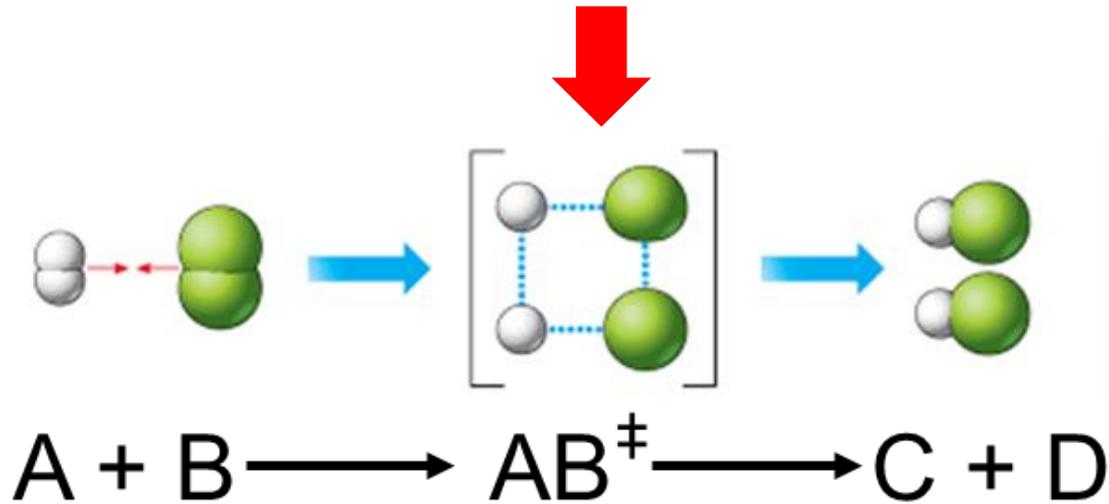
➤ Teoria delle collisioni



La teoria delle collisioni spiega l'aumento della velocità di una reazione con la **temperatura**; come mostra la curva di Maxwell-Boltzmann per due diverse temperature, infatti, l'energia cinetica media delle molecole aumenta con l'aumentare della temperatura e, pertanto, all'aumentare della T , aumenta la frazione di molecole con energia superiore ad un certo valore e quindi cresce la frequenza degli urti efficaci.

Energia di attivazione

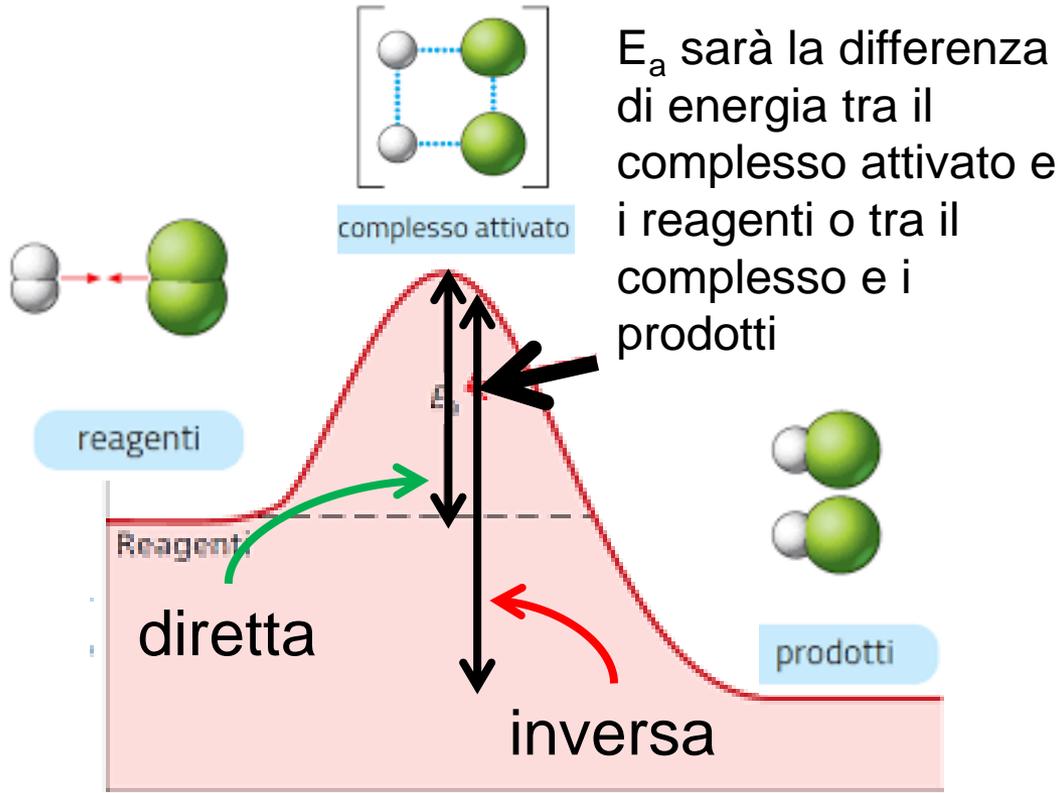
➤ Teoria dello stato di transizione



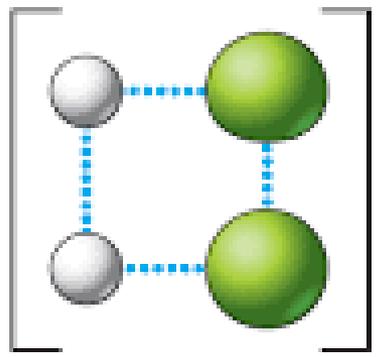
Secondo questo modello, quando due particelle si avvicinano lungo la giusta direzione, possono dare origine ad una specie altamente energetica e come tale instabile detta **complesso attivato**.

Energia di attivazione

➤ Teoria dello stato di transizione



E_a sarà la differenza di energia tra il complesso attivato e i reagenti o tra il complesso e i prodotti



complesso attivato

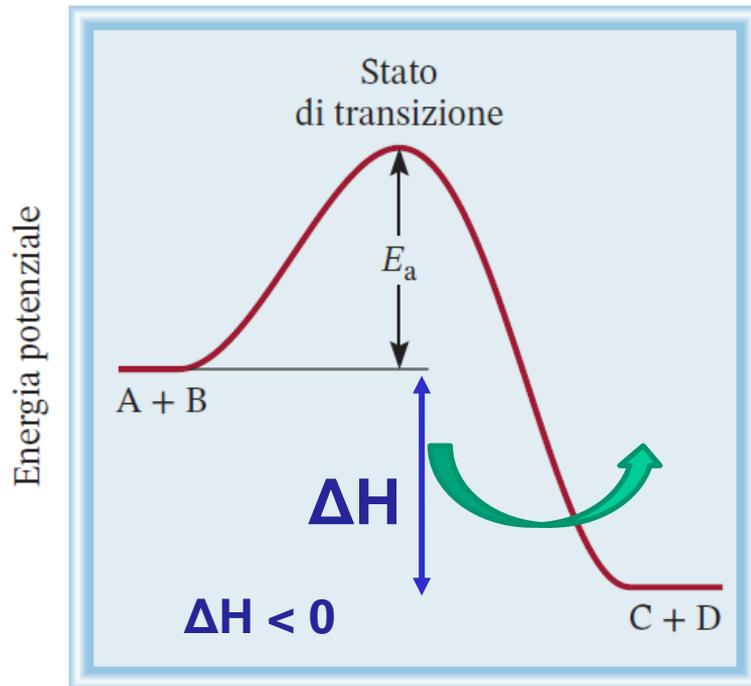
stato di transizione in cui sono presenti sia i legami che si devono rompere sia quelli che si devono formare

Questo complesso si può decomporre nelle specie più stabili, ossia nei reagenti, quando la reazione non avviene, nei prodotti quando la reazione avanza.

Energia di attivazione

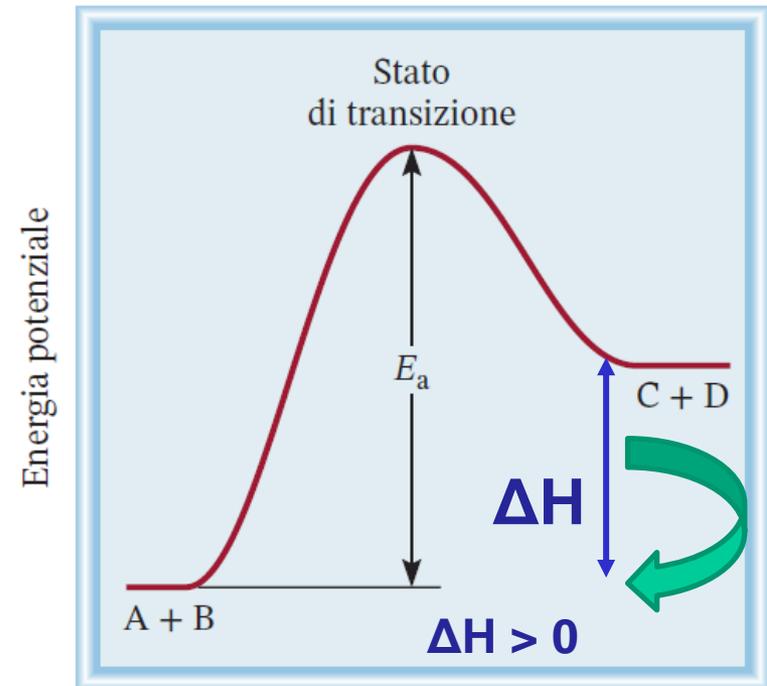
➤ Teoria dello stato di transizione

Reazione esotermica



Stato di avanzamento della reazione

Reazione endotermica



Stato di avanzamento della reazione

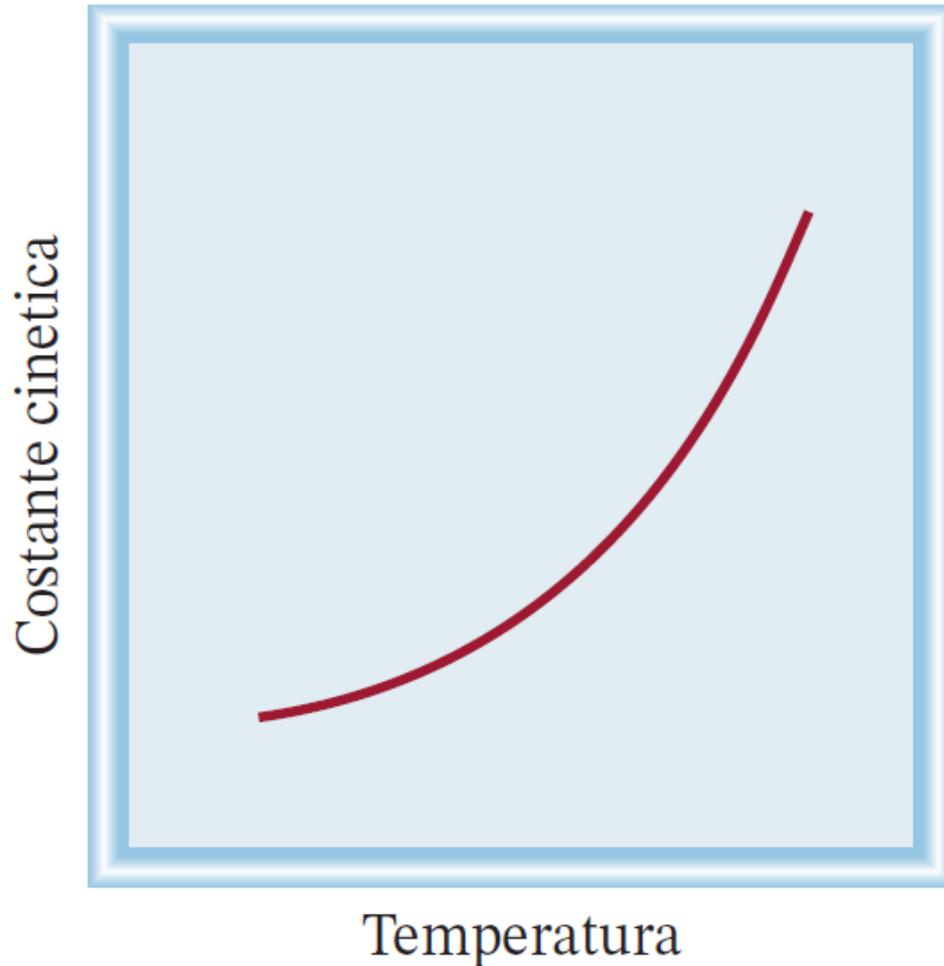
L' E_a di una reazione esotermica è sempre minore di quella che occorre per una endotermica. Infatti i processi esotermici sono quelli che avvengono più facilmente.

La reazione non può realizzarsi se non si forma il complesso attivato, e per formarlo occorre sempre fornire energia.

La velocità sarà proporzionale alla concentrazione del complesso attivato e questo si formerà più bassa sarà l'energia occorrente per formarlo, ossia la E_a .

L'equazione di Arrhenius

Dipendenza dalla temperatura della costante cinetica



$$k = A \cdot \exp(-E_a / RT)$$

(equazione di Arrhenius)

E_a è l'energia di attivazione (J/mol)

R è la costante dei gas (8.314 J/K•mol)

T è la temperatura assoluta

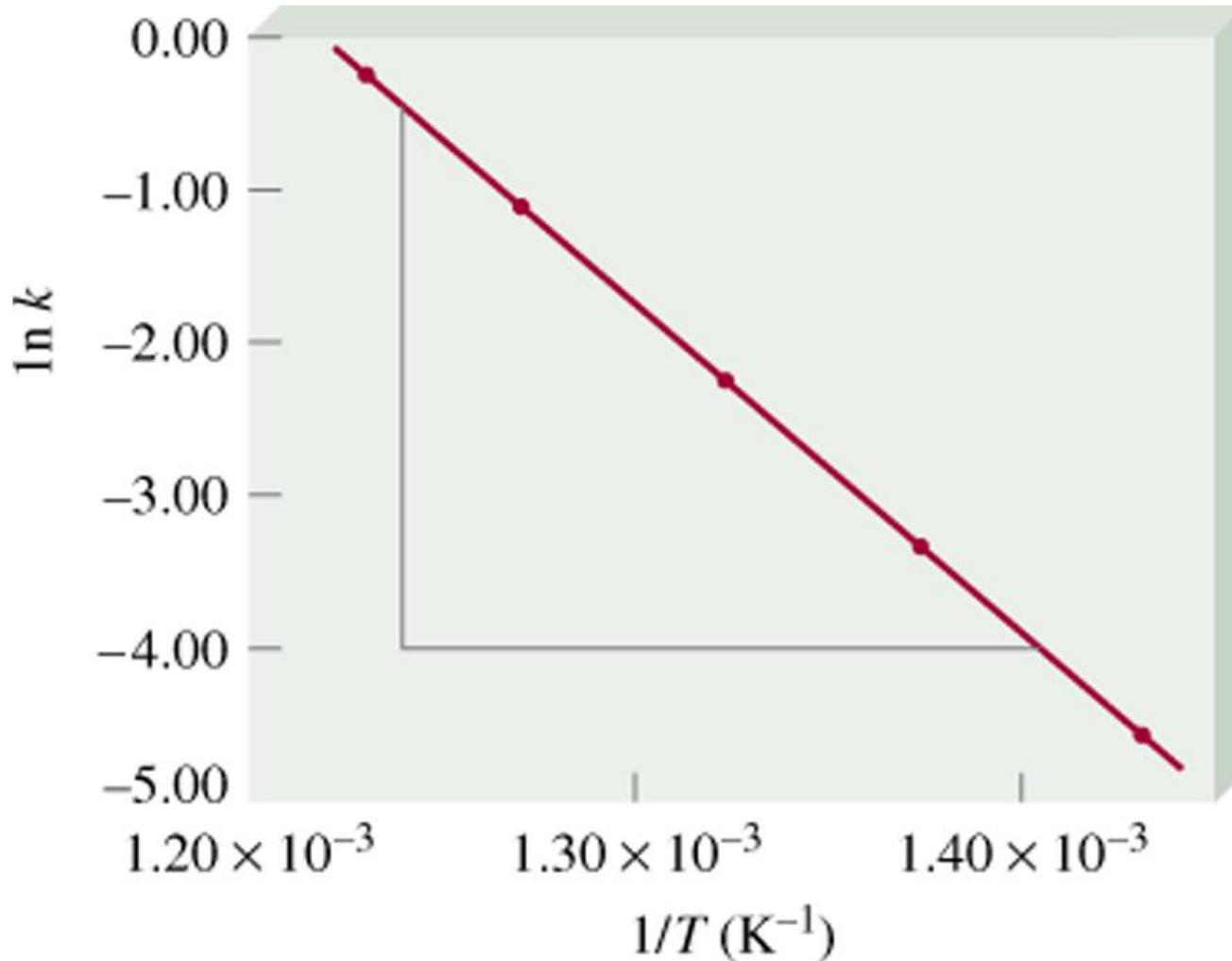
A è il fattore di frequenza

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

La costante decresce all'aumentare di E_a e aumenta all'aumentare della T

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

pendenza



- radiazioni
- temperatura

FOTOSINTESI CLOROFILLIANA

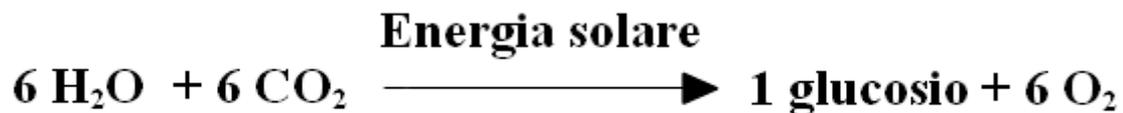
ANIDRIDE
CARBONICA

RAGGI SOLARI

ACQUA

OSSIGENO

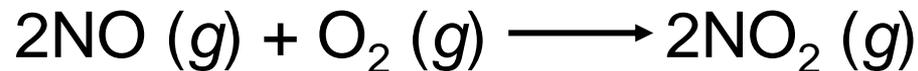
GLUCOSIO



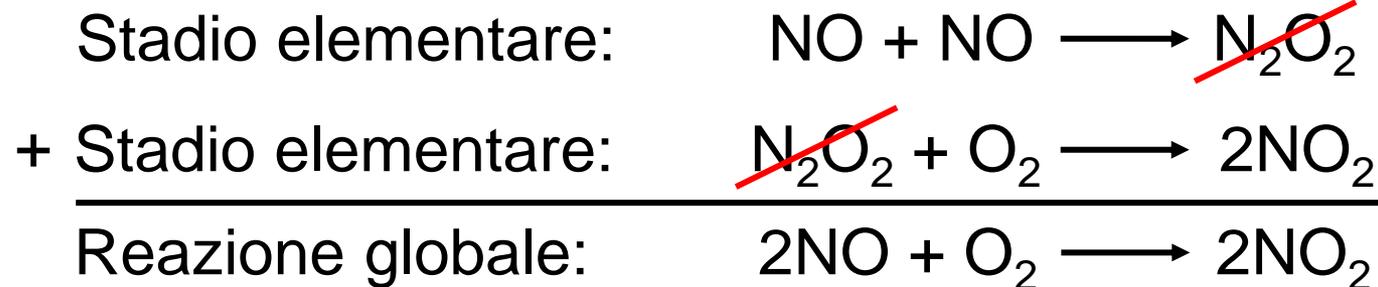
Meccanismi di reazione

Il processo globale di una reazione chimica può essere rappresentata a livello molecolare da una serie di **stadi elementari** o **reazioni elementari**.

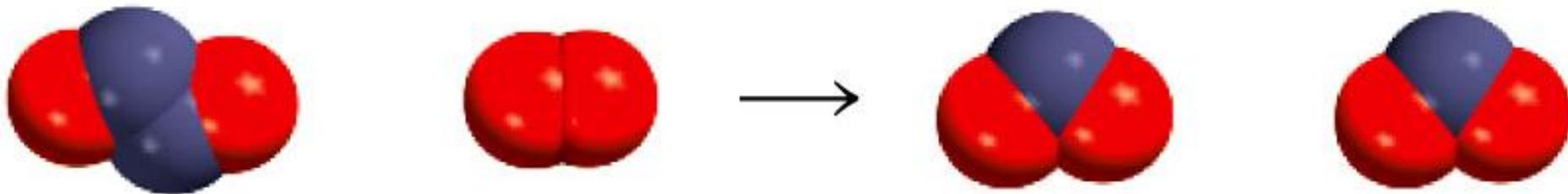
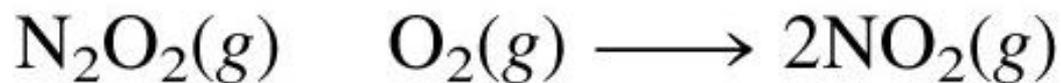
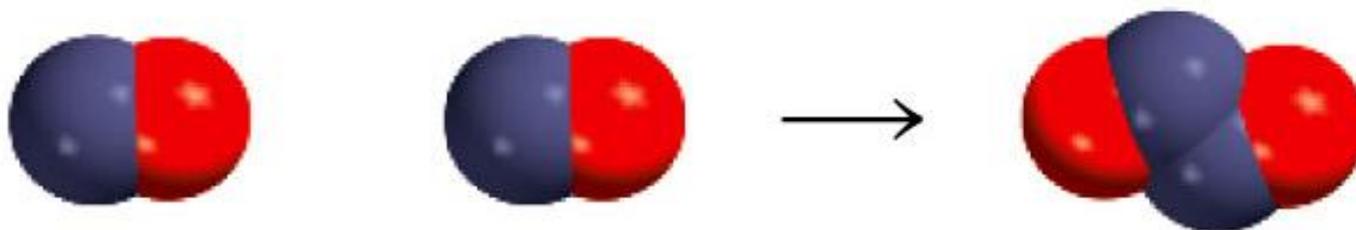
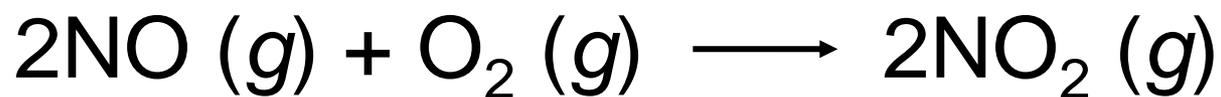
La sequenza degli **stadi elementari** che porta alla formazione dei prodotti è il **meccanismo di reazione**.



Durante la reazione si osserva N_2O_2 !



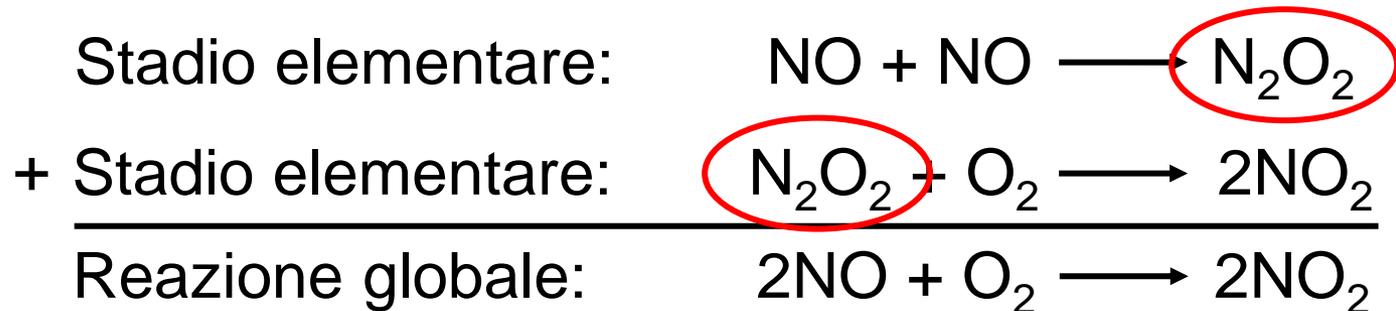
Meccanismi di reazione



Meccanismi di reazione

Gli intermedi sono specie che appaiono in un meccanismo di reazione **ma non** nella reazione globale bilanciata.

Un **intermedio** è sempre formato in uno stadio iniziale e consumato in uno stadio elementare successivo.

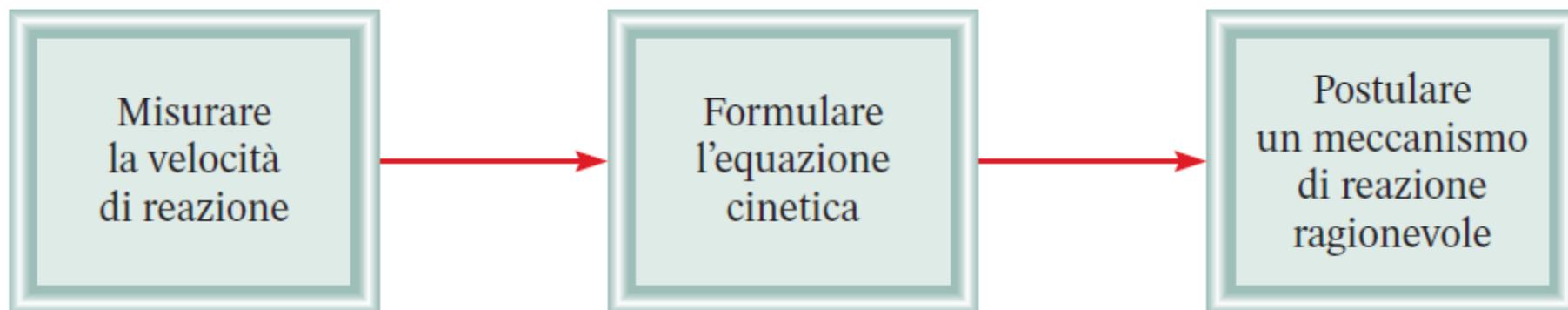


La **molecolarità di una reazione** è il numero di molecole reagenti in uno stadio elementare.

- **Reazione unimolecolare:** stadio elementare con 1 molecola
- **Reazione bimolecolare:** stadio elementare con 2 molecole
- **Reazione trimolecolare:** stadio elementare con 3 molecole (raro)

Equazioni cinetiche e stadi elementari

Sequenza degli stadi nello studio del meccanismo di reazione



Equazioni cinetiche e stadi elementari

Reazione unimolecolare $A \longrightarrow$ prodotti velocità = $k [A]$

Reazione bimolecolare $A + B \longrightarrow$ prodotti velocità = $k [A][B]$

Reazione bimolecolare $A + A \longrightarrow$ prodotti velocità = $k [A]^2$

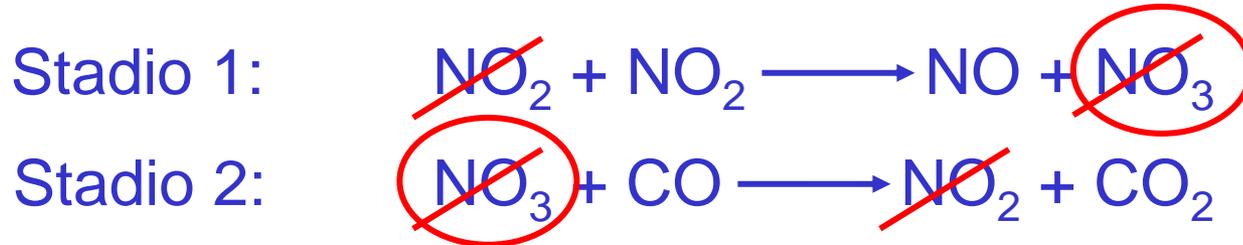
Scrivere meccanismi di reazione plausibili:

- La somma degli stadi elementari **deve** dare l'equazione globale bilanciata della reazione.
- Lo stadio che determina la velocità di reazione deve prevedere l'equazione cinetica determinata sperimentalmente.

Lo stadio determinante la velocità di reazione è lo stadio **più lento** nella sequenza di stadi che portano alla formazione dei prodotti.



L'equazione cinetica sperimentale per la reazione fra NO_2 e CO per dare NO e CO_2 ha velocità $= k[\text{NO}_2]^2$ (ricavata sperimentalmente). La reazione si pensa che avvenga in due stadi:



Qual è l'equazione della reazione globale?



Qual è l'intermedio?



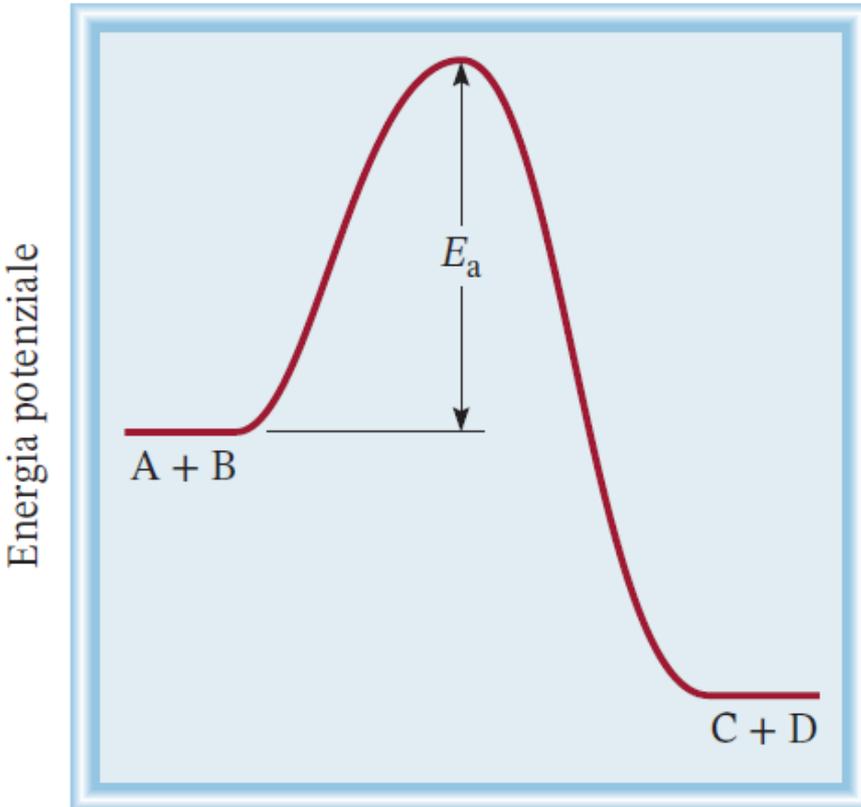
Cosa puoi dire degli stadi relativi agli stadi 1 e 2?

velocità $= k[\text{NO}_2]^2$ è l'equazione cinetica per lo stadio 1 così che lo stadio 1 deve essere più lento dello stadio 2

Un **catalizzatore** è una sostanza che aumenta la velocità di una reazione chimica senza consumarsi.

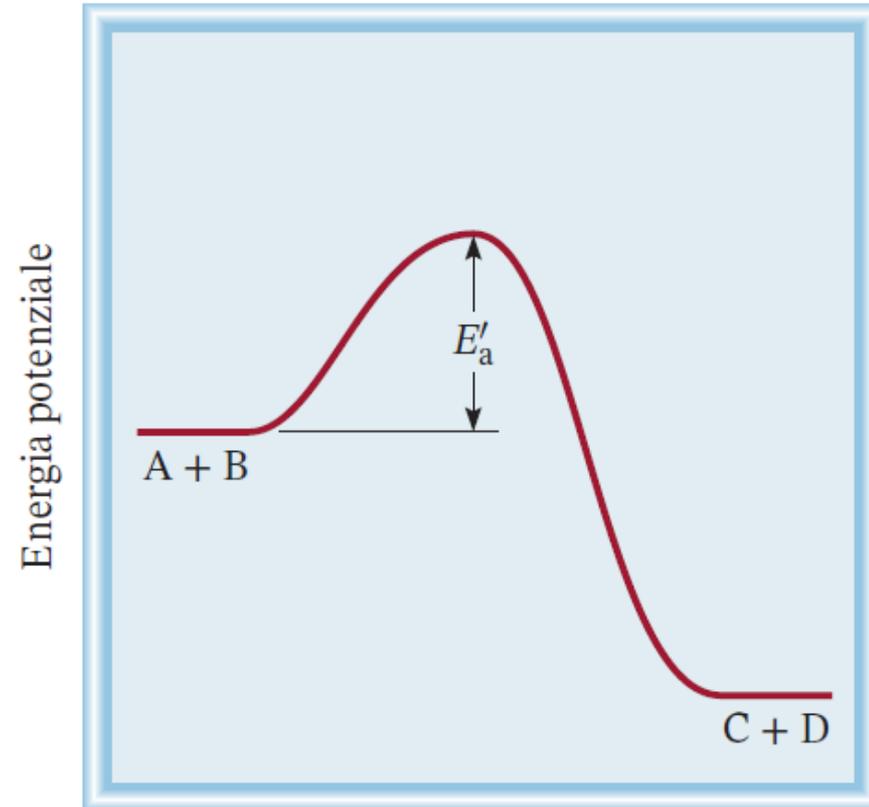
$$k = A \cdot \exp(-E_a / RT) \quad E_a \downarrow \quad k \uparrow$$

Non catalizzata



Stato di avanzamento della reazione

Catalizzata



Stato di avanzamento della reazione

Velocità_{non catalizzata} < velocità_{catalizzata}

$$E'_a < E_a$$

Catalizzatori

Forniscono un meccanismo di reazione alternativo

Nella ***catalisi eterogenea***, i reagenti e i catalizzatori sono in fasi diverse.

- Sintesi Haber della ammoniaca
- Processo Ostwald per la produzione dell'acido nitrico
- Convertitore catalitico

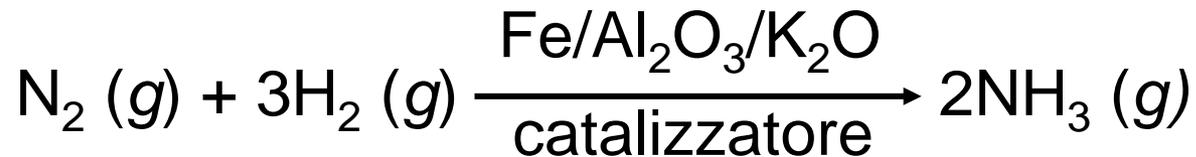
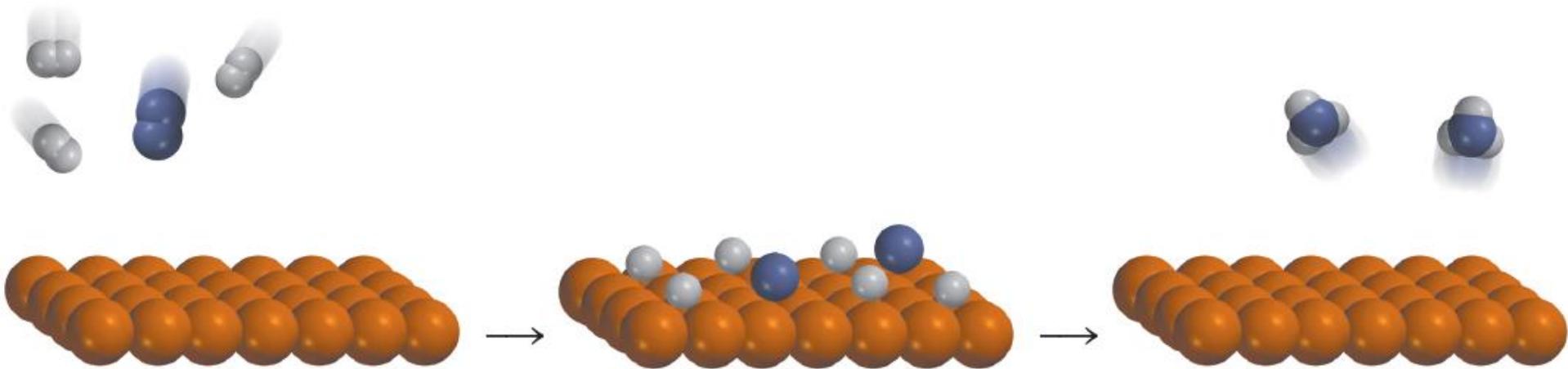
Nella ***catalisi omogenea***, i reagenti e i catalizzatori sono dispersi in una singola fase, di solito liquida.

- Catalisi acida
- Catalisi basica

Catalisi Enzimatica (biologica)

Processo Haber

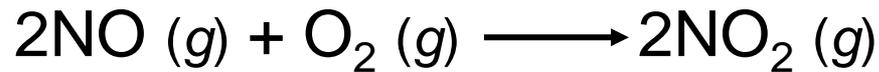
La reazione di sintesi di ammoniaca a partire da azoto e idrogeno è esotermica ma estremamente lenta a temperatura ambiente. Aumentando la T si velocizza la reazione ma anche la decomposizione del prodotto abbassando la resa.



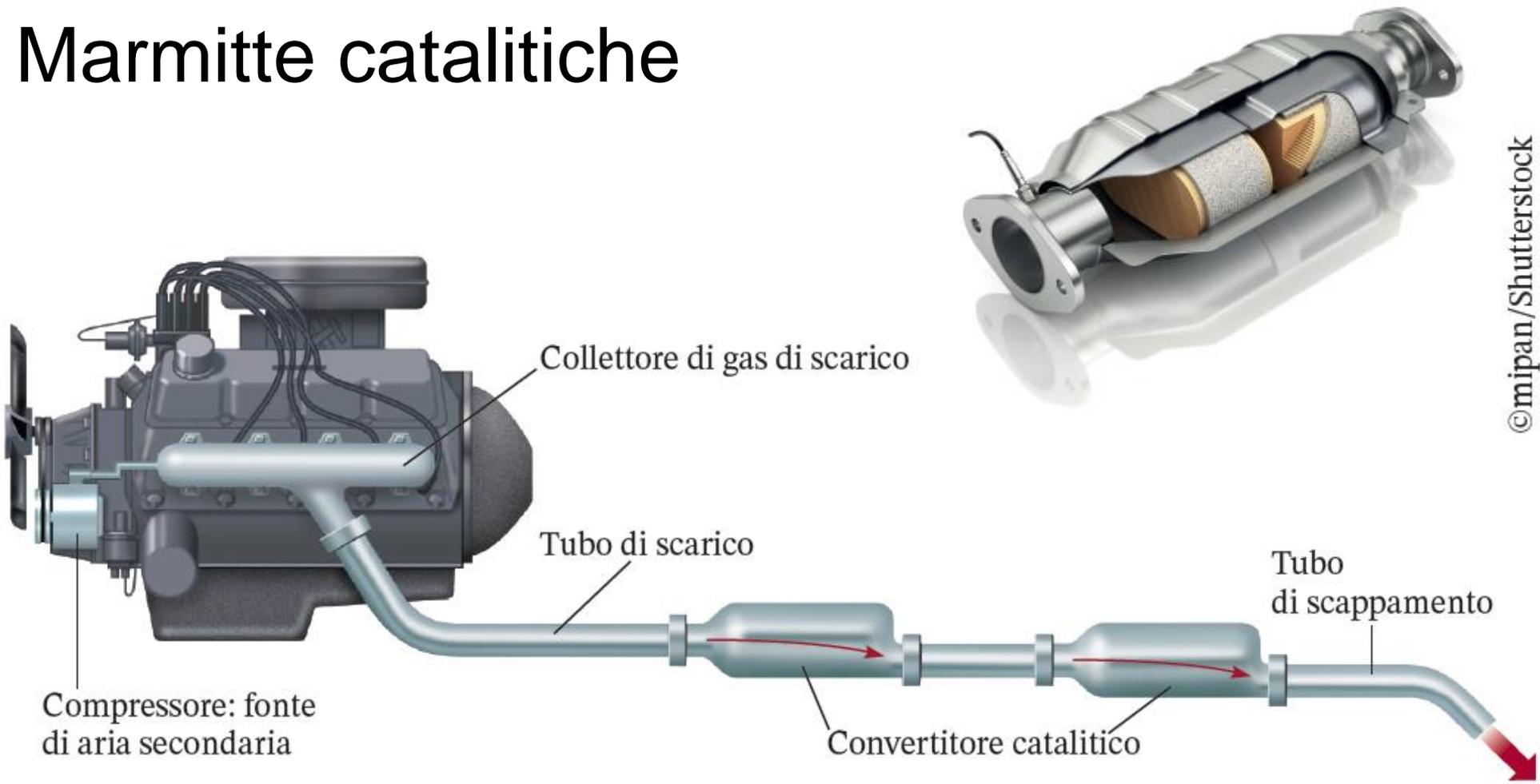
Il catalizzatore solido fornisce il substrato su cui far avvenire la reazione. Le specie dissociate attaccate al substrato sono altamente reattive.

Processo Ostwald

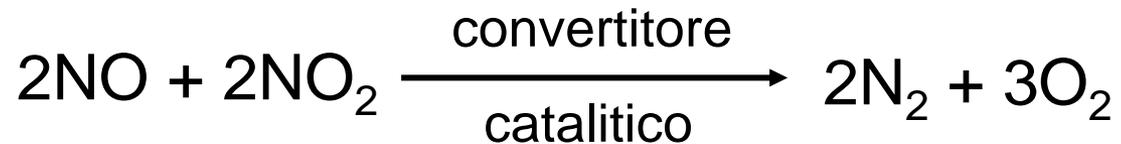
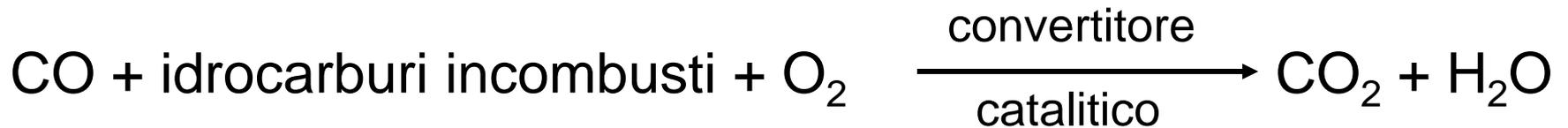
Sintesi dell'acido nitrico con catalizzatore a base di platino-rodio.



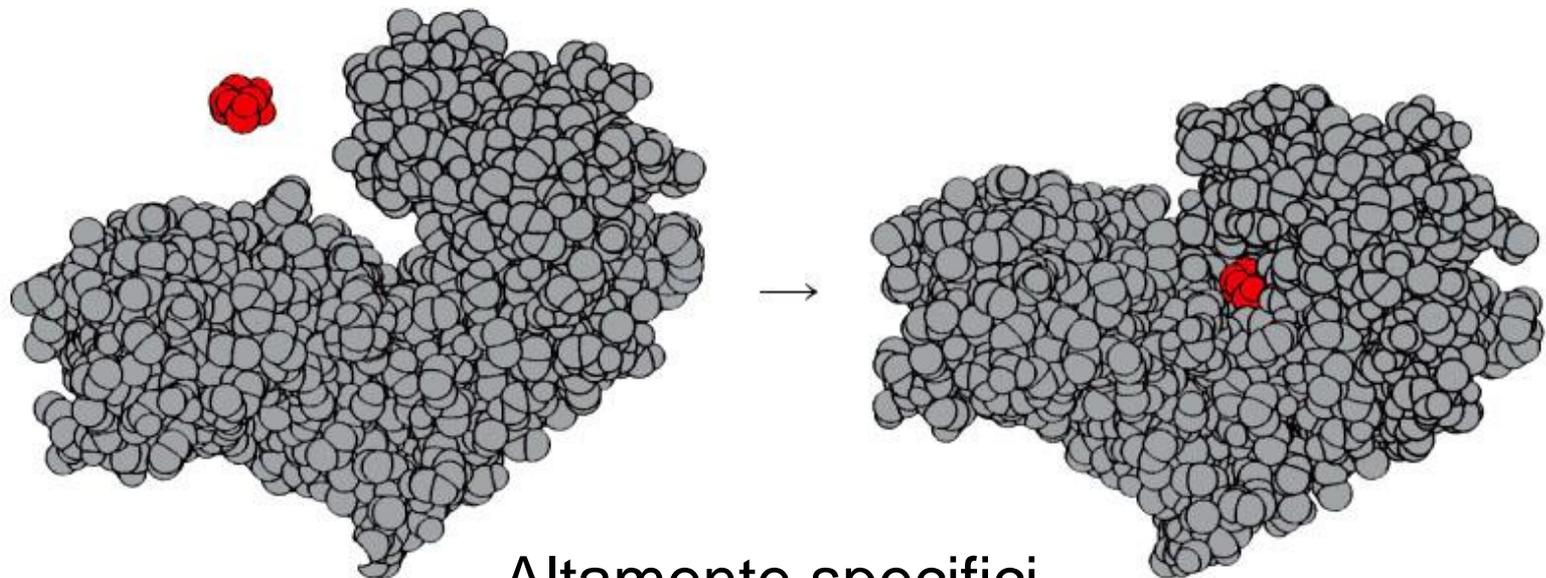
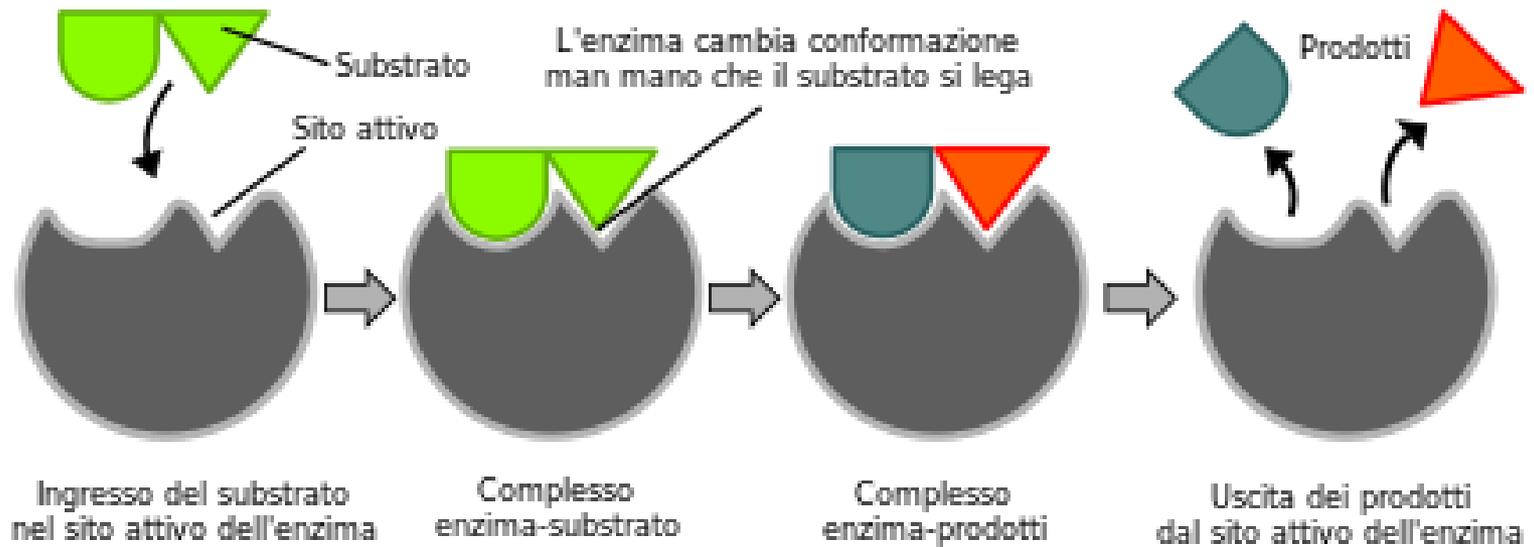
Marmitta catalitiche



©mipan/Shutterstock



Catalisi enzimatica



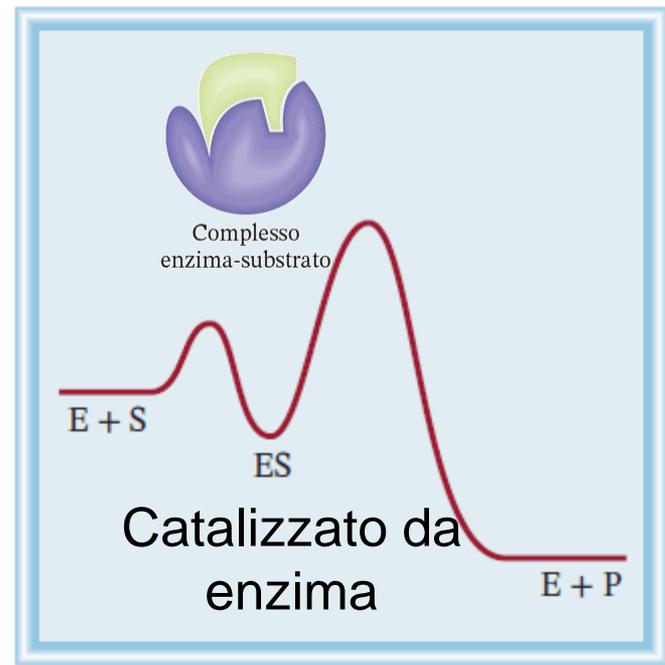
Altamente specifici

Energia potenziale



Stato di avanzamento della reazione

Energia potenziale



Stato di avanzamento della reazione

$$\text{velocità} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

$$\text{velocità} = k [ES]$$

Oltre questo punto la velocità della reazione dipenderà solo dalla velocità di decomposizione dell'intermedio ES

Velocità di formazione del prodotto

