

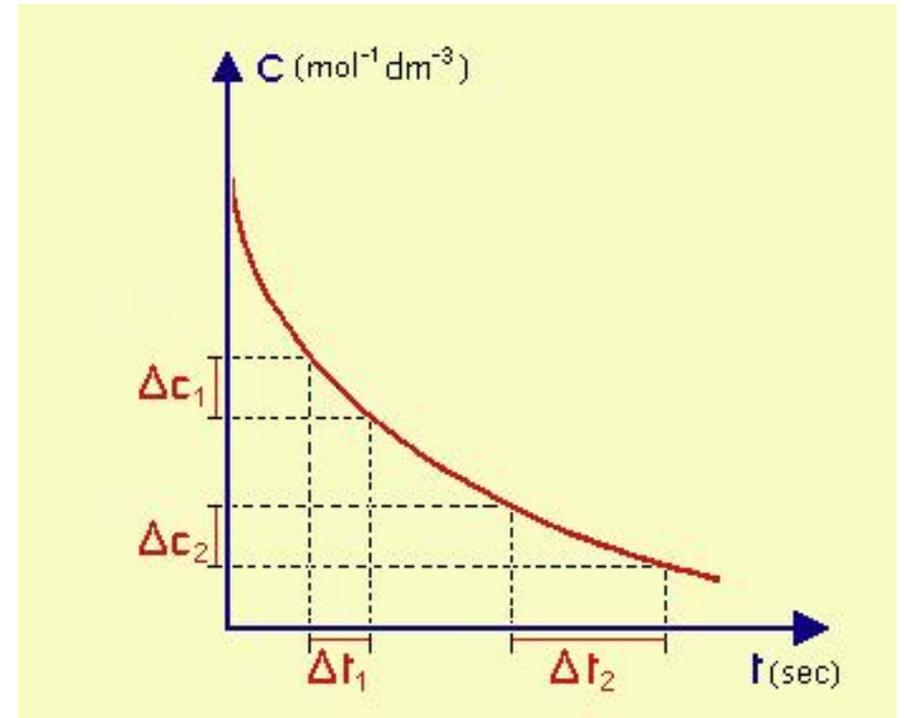
# CINETICA: LA VELOCITA' DI REAZIONE

La velocità di una reazione chimica si definisce come la variazione della concentrazione dei reagenti nel tempo:



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

La concentrazione dei reagenti diminuisce nel tempo, da cui il segno (-). L'andamento della concentrazione nel tempo è del tipo indicato nel grafico. L'unità di misura di  $v$  è  $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

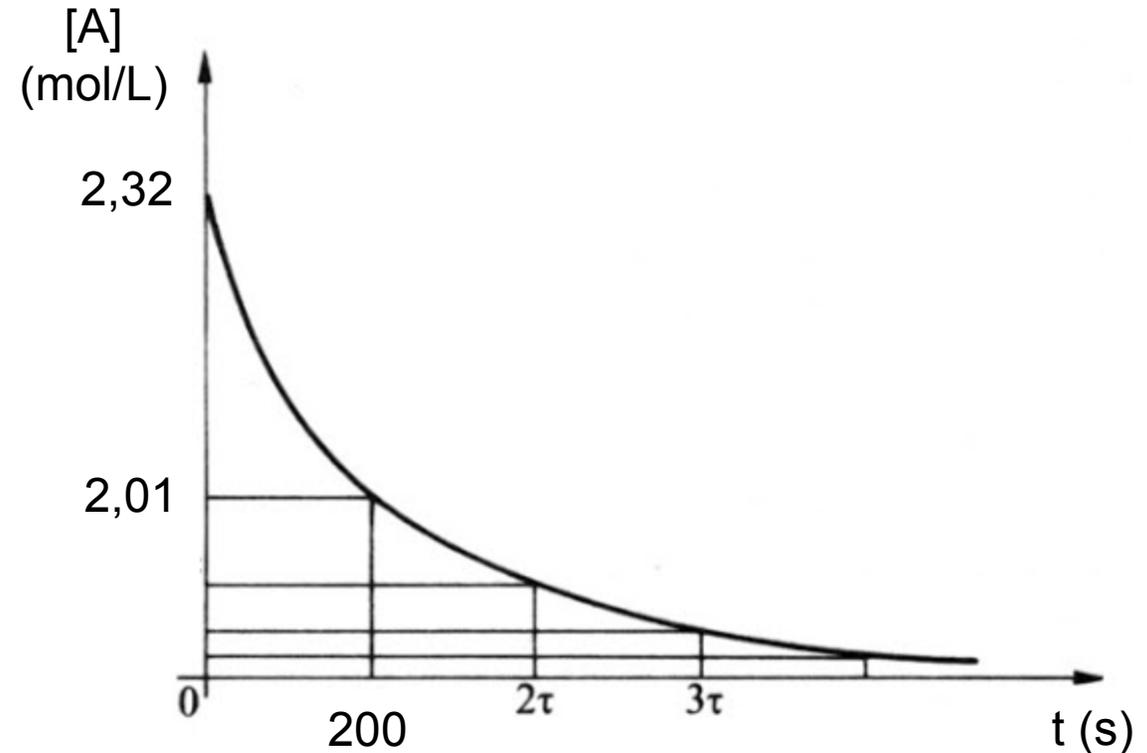


per misurare la velocità di una reazione si determina la concentrazione del reagente nell'istante iniziale, e poi ancora dopo un certo tempo.

$$v = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{2,32 - 2,01}{200} = 1,6 \times 10^{-3}$$

la derivata rappresenta la **tangente** alla curva nell'istante iniziale.

in genere ci si riferisce alla velocità nell'istante iniziale, dato che  $v$  diminuisce al diminuire di  $[A]$ .





La dipendenza della velocità dalle concentrazioni dei reagenti è rappresentata dall'**equazione cinetica** della reazione:

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

in cui  $k$  è la **costante cinetica**, mentre  $\alpha$  e  $\beta$  sono gli **ordini di reazione**, e possono coincidere o meno con i coefficienti stechiometrici, a seconda del meccanismo della reazione. Sia  $k$  che gli ordini di reazione vanno determinati per via sperimentale.



La velocità della reazione



a 25°C viene studiata attraverso 3 esperimenti. Dai risultati tabulati trovare l'equazione cinetica e calcolare k.

PROVA	[A] M	[B] M	$v_i$ (M/s)
1	0,1	0,1	$5,5 \times 10^{-6}$
2	0,2	0,1	$2,2 \times 10^{-5}$
3	0,1	0,3	$1,65 \times 10^{-5}$

Dagli esperimenti si osserva che se [A] raddoppia v quadruplica, mentre se [B] triplica v triplica. Quindi

$$v = k [A]^2 [B]$$

k può essere calcolata da una qualunque delle tre prove, ad esempio la prima:

$$5,5 \times 10^{-6} = k (0,1)^2 (0,1)$$

da cui si ricava  $k = 5,5 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .



## REAZIONI DEL PRIMO ORDINE

Hanno un'equazione cinetica del tipo:  $v = k [A]$

In questo caso:

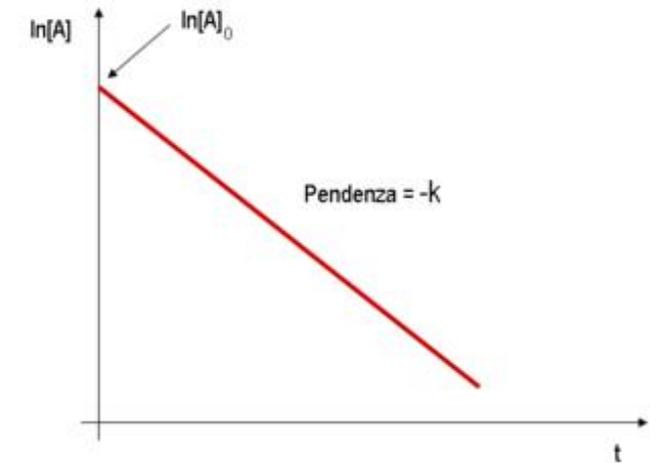
$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad \Rightarrow \quad -\frac{d[A]}{[A]} = k dt \quad \text{e integrando:}$$

$$\int_{[A^\circ]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad \ln [A] = \ln [A^\circ] - kt$$

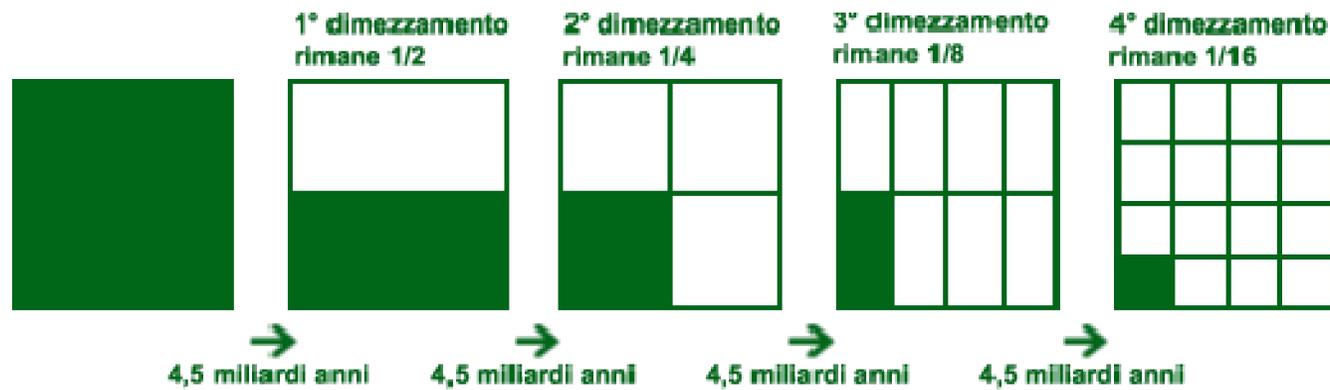
Il tempo trascorso quando  $[A]$  è diventato la metà della concentrazione iniziale è chiamato **tempo di dimezzamento**  $t_{1/2}$

$$\ln [A^\circ]/2 = \ln [A^\circ] - kt_{1/2}$$

da cui si ricava che  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$  ossia che  $t_{1/2}$  non dipende da  $[A^\circ]$



Questo tipo di cinetica si ha, ad esempio, nel decadimento radioattivo dei radionuclidi, usati per la datazione di reperti fossili o archeologici.



ISOTOPO	TEMPO DI DIMEZZAMENTO
Radio-223	11,7 giorni
Radio-224	3,64 giorni
Radio-225	14,8 giorni
Radio-226	1620 anni
Radio-228	6,7 anni
Cobalto-60	5,3 anni
Carbonio-14	5730 anni
Carbonio-15	2,4 secondi
Uranio-235	$7,1 \times 10^8$ anni
Uranio-238	$4,5 \times 10^9$ anni



## REAZIONI DEL SECONDO ORDINE

Hanno un'equazione cinetica del tipo:

$$v = k [A]^2$$

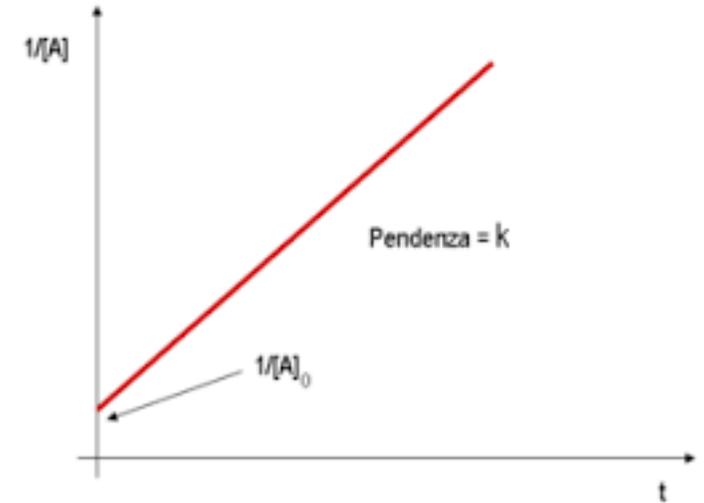
In questo caso:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 \quad \Rightarrow \quad -\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt \quad \text{e integrando:}$$

$$\int_{[A^0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{[A]} = kt + \text{costante}$$

e si può dimostrare che in questo caso

$$t_{1/2} = \frac{1}{k [A^0]}$$



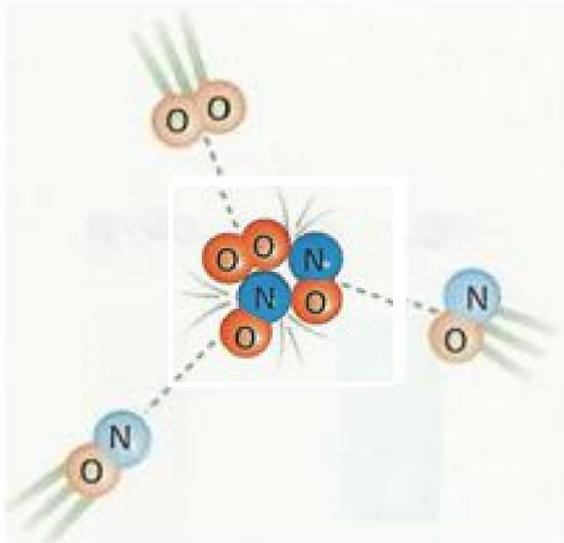
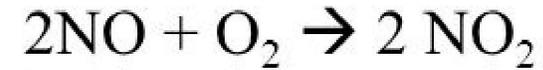
Le reazioni chimiche possono avvenire spontaneamente quando  $\Delta G < 0$ , tuttavia anche in questo caso possono essere lente. La velocità di una reazione dipende:

- dalle concentrazioni dei reagenti
- dalla temperatura

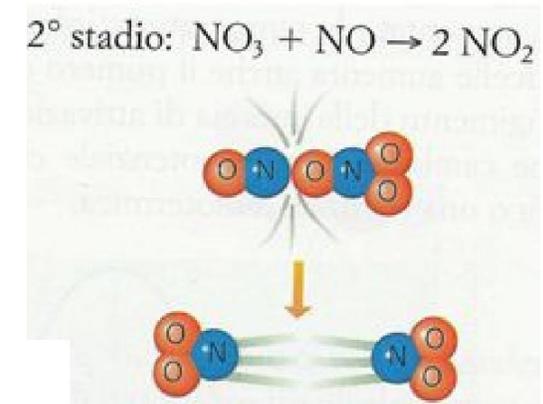
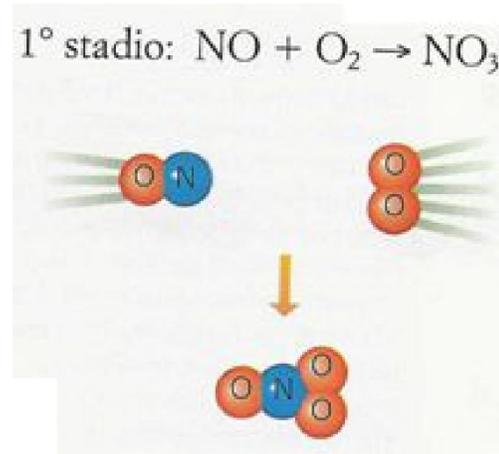
Perché una reazione avvenga, infatti, occorre che le molecole dei reagenti si urtino con energia sufficiente a rompere i legami preesistenti, così che possano poi formarsi quelli nuovi.



va detto che in molti casi il meccanismo non procede attraverso un urto semplice. Si consideri ad esempio la reazione



un urto semplice contemporaneo fra 3 molecole con l'esatta disposizione nello spazio e la giusta energia è estremamente improbabile

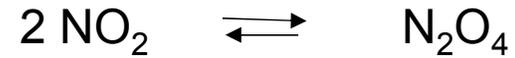


è molto più probabile un meccanismo a più stadi. In questo caso quello determinante per la cinetica della reazione è il più lento.

$$v = k [\text{NO}] [\text{O}_2]$$



Se consideriamo una reazione che **con certezza** avviene secondo un unico atto reattivo, come ad esempio la seguente:



possiamo dire che le equazioni cinetiche sono:

per la reazione diretta  $v_d = k_d [\text{NO}_2]^2$

per la reazione inversa  $v_i = k_i [\text{N}_2\text{O}_4]$

ma quando il sistema va all'equilibrio le velocità delle due reazioni, diretta e inversa, si eguagliano

$$v_d = v_i$$

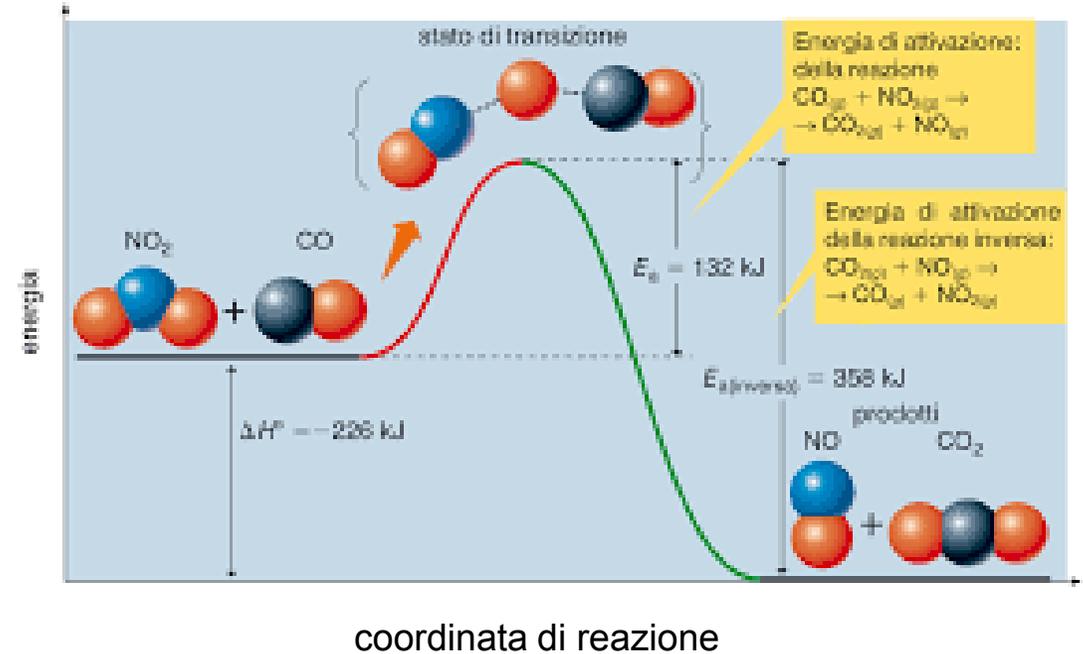
$$k_d [\text{NO}_2]^2 = k_i [\text{N}_2\text{O}_4]$$

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = K_{\text{eq}}$$



Perché una reazione possa avvenire, prima che si possano formare i nuovi legami nei prodotti, occorre che i legami presenti nei reagenti si rompano

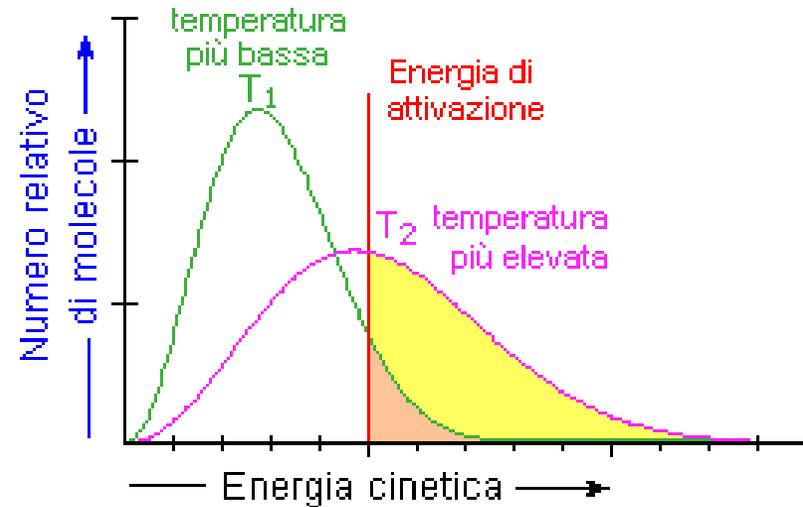
Ciò richiede un apporto di energia, detta **energia di attivazione**, che porta il sistema ad un massimo di energia prima di scendere verso i prodotti.



Perché la reazione possa avvenire, ci dev'essere un sufficiente numero di molecole di reagenti che possiedono abbastanza energia cinetica da far sì che, urtandosi fra loro, facciano avvenire la reazione. Se l'energia è troppo bassa l'urto non è efficace.



L'energia cinetica delle molecole è distribuita in maniera statistica, secondo una curva gaussiana, tanto più allargata e spostata verso valori maggiori di energia, quanto più alta è la temperatura.



Se la linea rossa indica l'energia di attivazione, la frazione di molecole che ha almeno quel valore di energia (area sottesa dalla curva) è molto maggiore a T più alta. Questo significa che la velocità dipende direttamente dalla temperatura.



La dipendenza dalla temperatura si riflette sulla variazione di  $k$ , in base all'**equazione di Arrhenius**.

$$k = A e^{-E_{att}/RT}$$

termine indipendente da T

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{att}}{RT}$$

energia di attivazione

Questa equazione ha una forma analoga all'equazione di Van't Hoff per la dipendenza di  $K_{eq}$  da T, con la differenza che  $E_{att} > 0$ .

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

entalpia standard può essere positiva o negativa

termine indipendente da T



$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{passando da ln a log} \quad \log k = \log A - \frac{E_a}{2,303 RT}$$

ora consideriamo l'equazione a due diverse temperature e calcoliamo la differenza dei log delle due costanti:

$$\log k_2 - \log k_1 = \log A - \log A - \frac{E_a}{2,303 RT_2} + \frac{E_a}{2,303 RT_1}$$

che, per le proprietà dei logaritmi, diventa

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303 R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

equazione che permette di calcolare  $k$  alla temperatura  $T_2$  noto il valore alla temperatura  $T_1$



Esempio: di quanto aumenta la velocità di una reazione con  $E_{\text{att}} = 150 \text{ kJ/mol}$  passando da  $25^\circ$  a  $35^\circ\text{C}$ ?

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303 R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{150000 \text{ J}}{2,303 \cdot 8,31 \text{ J/K}} \cdot \left( \frac{10}{298 \cdot 308} \right) = 0,854$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 7,14$$

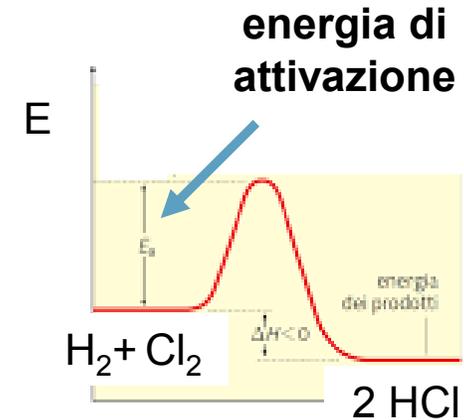
significa che con un aumento di  $10^\circ\text{C}$  la reazione accelera di 7 volte.

se  $E_{\text{att}}$  fosse inferiore, ad es.  $15 \text{ kJ}$ ,  
l'aumento di velocità sarebbe minore  
 $k_2 / k_1 = 1,22$



Perché la reazione avvenga, abbastanza molecole di reagenti devono avere sufficiente energia per superare l'**energia di attivazione**. Ciò si può ottenere in due modi:

- 1) aumentando la temperatura, così che le molecole abbiano più energia
- 2) facendo avvenire la reazione con un meccanismo diverso, in cui l'energia di attivazione sia più bassa: questo si ottiene con l'uso dei **catalizzatori**.



## CATALIZZATORI

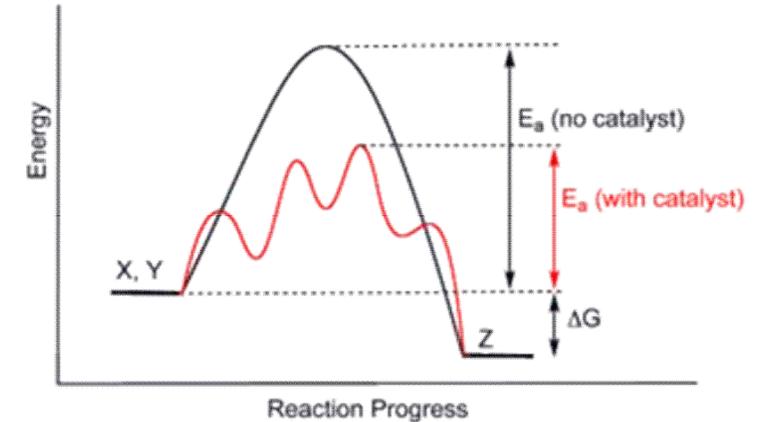
Un catalizzatore PRENDE PARTE alla reazione ma SENZA CONSUMARSI (si rigenera nel corso del processo).

Se ne può usare una quantità molto piccola rispetto ai reagenti trasformati.

Modifica il MECCANISMO della reazione, facendola avvenire con un'ENERGIA DI ATTIVAZIONE INFERIORE.

Un catalizzatore si combina col substrato, allentandone i legami e abbassando l'energia di attivazione.

Al termine viene rilasciato ed è pronto per far reagire un'altra molecola.



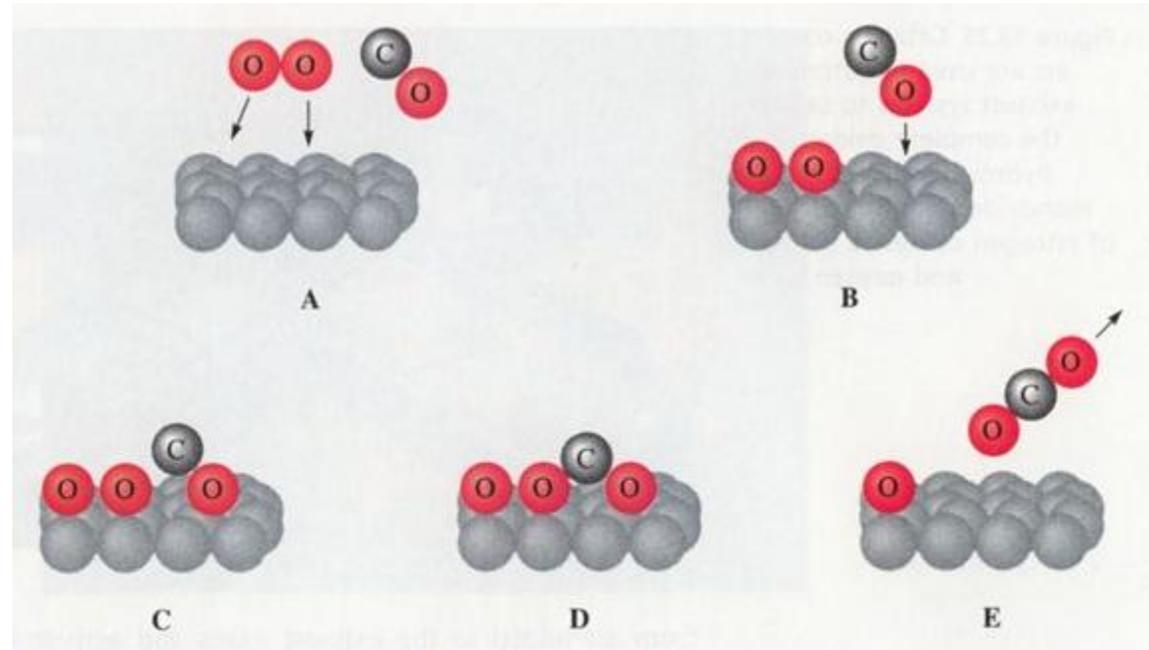
Può essere OMOGENEO (nella stessa fase di reagenti e prodotti) oppure ETEROGENEO (in una fase diversa, ad esempio solido con reagenti gassosi).

**Un catalizzatore aumenta la velocità di reazioni spontanee.**

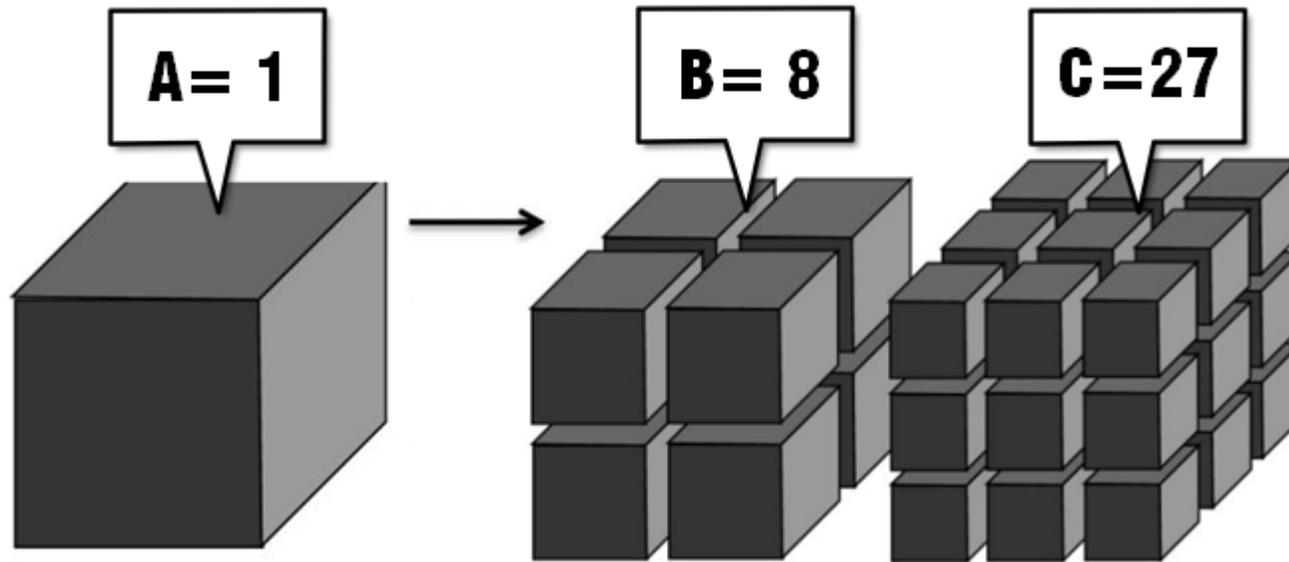


## CATALISI ETEROGENEA

I reagenti si ADSORBONO sulla superficie del catalizzatore (A) fissandosi sui SITI ATTIVI, dove i loro legami vengono indeboliti (B). All'arrivo del secondo reagente (C) avviene la reazione (D) e infine il prodotto LASCIA LIBERO il sito attivo (E) che può così dar luogo a un nuovo ciclo catalitico.



Il catalizzatore, per agire in modo efficace, deve avere un'AREA SUPERFICIALE MOLTO ALTA ( $\text{m}^2 / \text{g}$ ).



quindi un catalizzatore eterogeneo si impiega in genere sotto forma di rete o di polvere



