

Cinetica chimica

- Cosa è la velocità di reazione e fattori che la influenzano
- Effetto concentrazione e temperatura
- Equazione di Arrhenius
- Molecolarità reazione.
- Energia di attivazione e catalisi

Cinetica chimica

studia la velocità a cui decorrono le reazioni
chimiche

una velocità è la variazione di una proprietà per
unità di tempo:

variazione della concentrazione

diviso

tempo impiegato perché la variazione si compia

- l'unità della velocità di reazione è $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

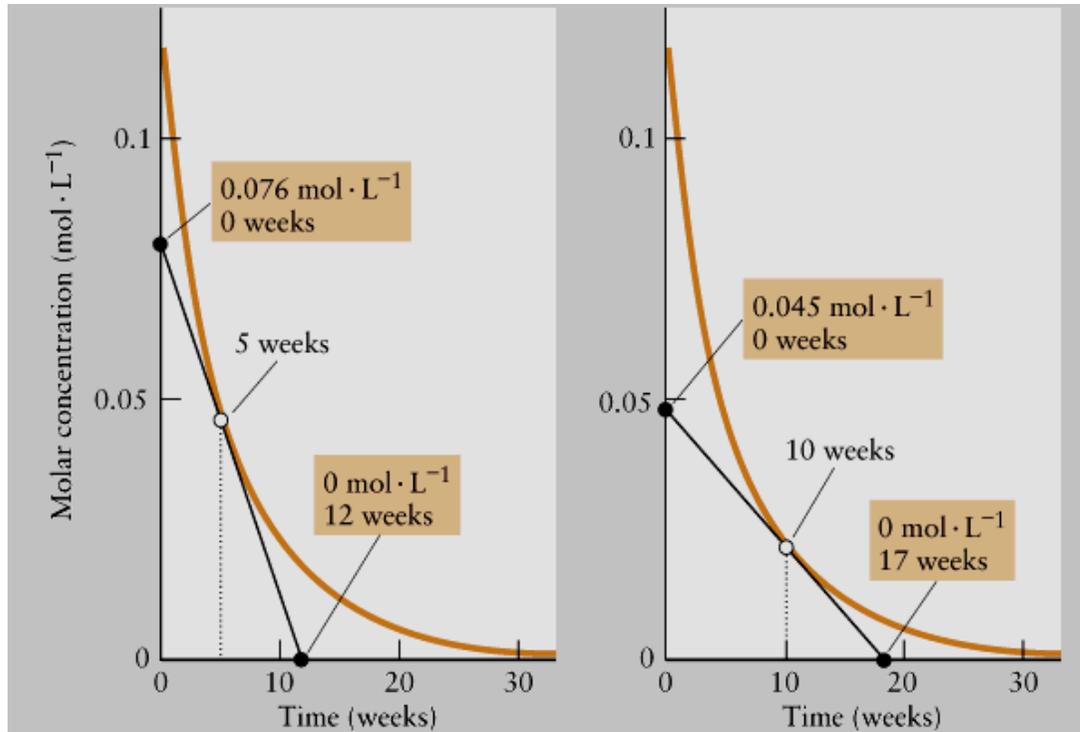
Si definisce velocità della reazione



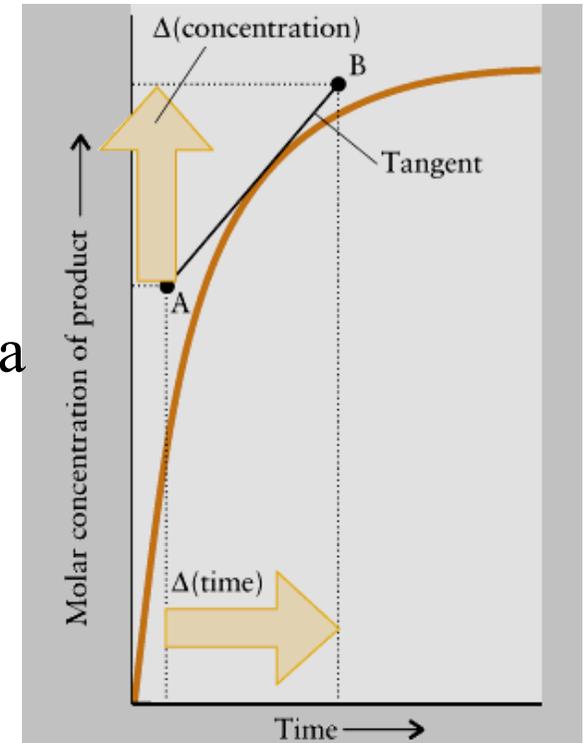
l'aumento della concentrazione dei prodotti o
la diminuzione della concentrazione dei reagenti
nell'unità di tempo

$$v = - \frac{d[A]}{d t} = - \frac{d[B]}{d t} = \frac{d[C]}{d t} = \frac{d[D]}{d t}$$

Velocità istantanea di reazione



Calcolo della velocità istantanea



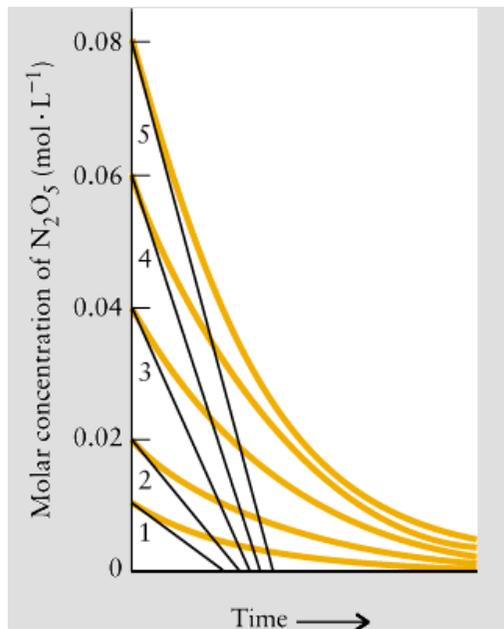
- Man mano che la concentrazione dei reagenti diminuisce la velocità in genere cambia, quindi la velocità varia col tempo

Velocità iniziale

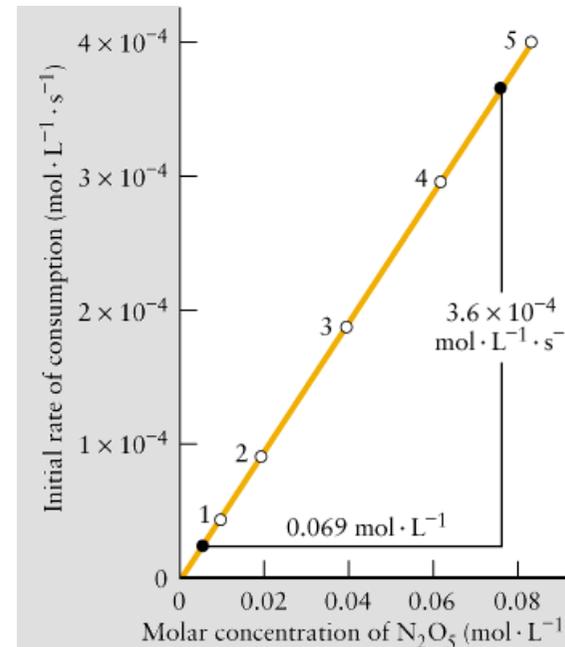
Le concentrazioni al punto iniziale ($t=0$) sono note



Velocità iniziale di reazione

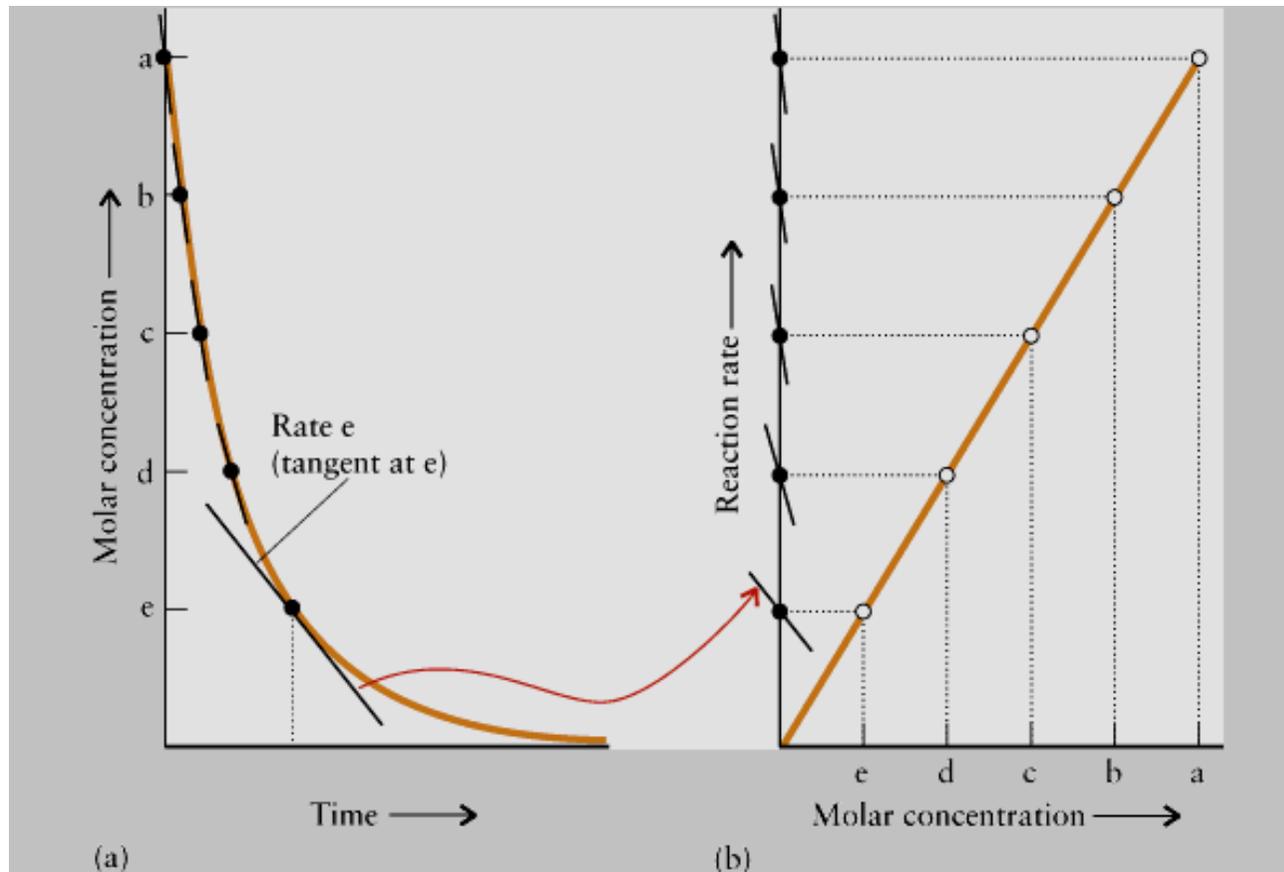


Relazione tra velocità iniziale e concentrazione



$$\text{velocità iniziale} = k \times [\text{N}_2\text{O}_5]_0$$

Velocità attuale e concentrazione



La velocità attuale cambia nel tempo, e si può fare un grafico velocità verso concentrazione

Equazione di velocità e ordine di una reazione

$$\text{velocità} = k \times [\text{reagenti}]^a$$

La costante k che appare nella equazione di velocità è detta **costante di velocità** ed è indipendente dalla concentrazione dei reagenti mentre dipende dal **tipo** di reazione e dalla **temperatura**

Reazioni di primo ordine



è di 1° ordine perché
sperimentalmente si
trova che :

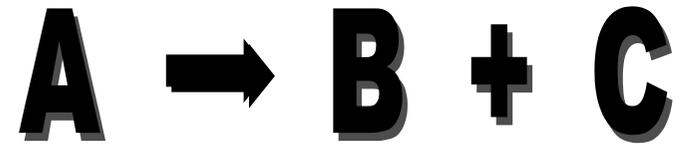
$$V = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$



$$V = k [{}^3\text{H}]$$

Il decadimento radioattivo del trizio è di primo ordine in quanto la sua velocità dipende linearmente dalla concentrazione dell'isotopo

Reazioni di secondo ordine



la reazione è di secondo ordine se l'equazione cinetica derivata sperimentalmente è:

$$\underline{V = k [A]^2}$$



$$\text{velocità iniziale} = k \times [\text{NO}_2]_0^2$$

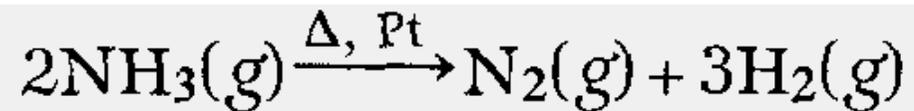
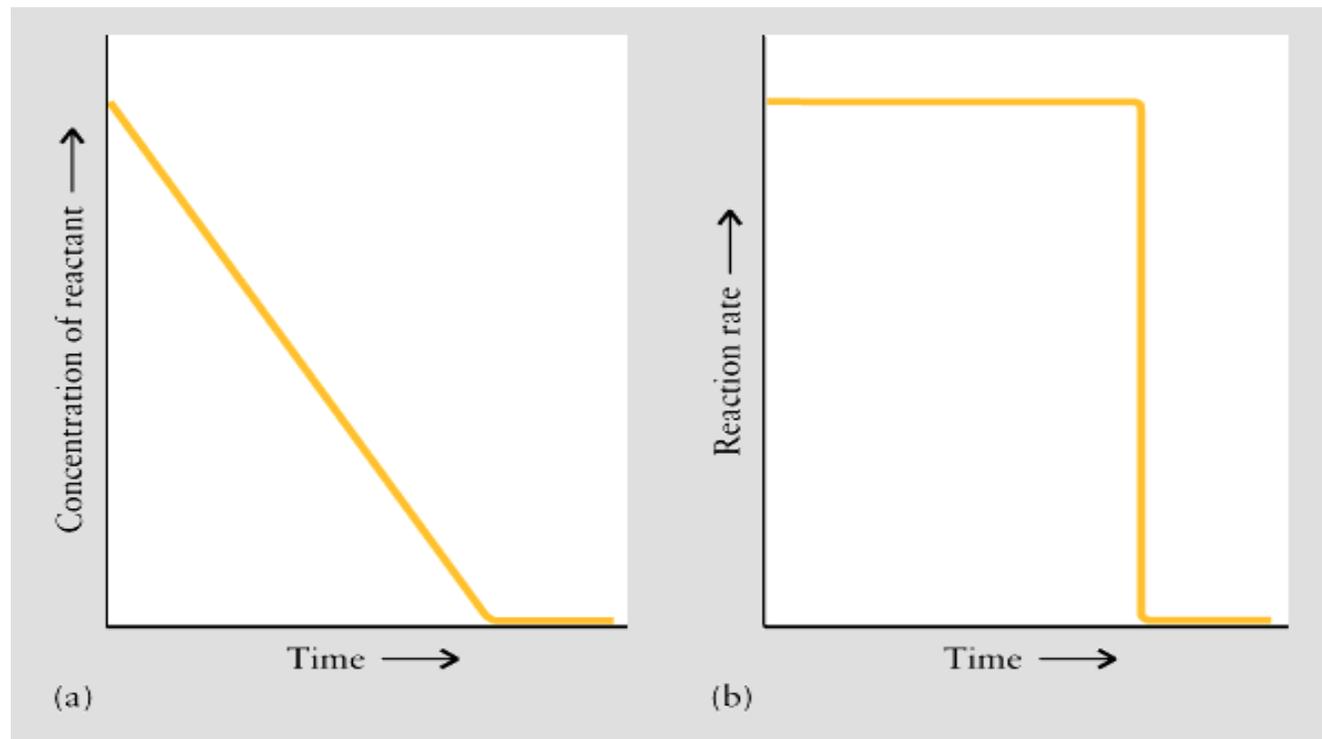


$$V = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

La reazione è di 2° ordine perché la somma degli esponenti che compaiono nell'equazione cinetica è uguale a 2

Reazioni di ordine zero

La velocità non varia con la concentrazione



Come varia la concentrazione nel tempo?

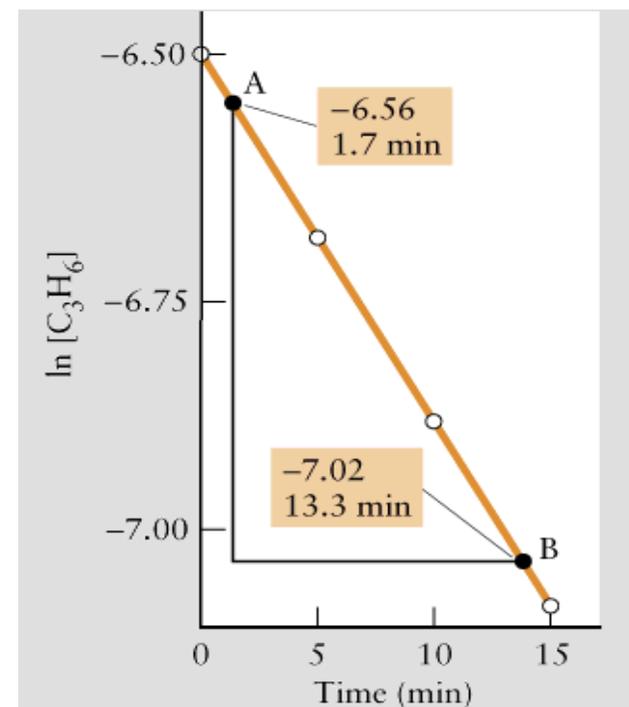
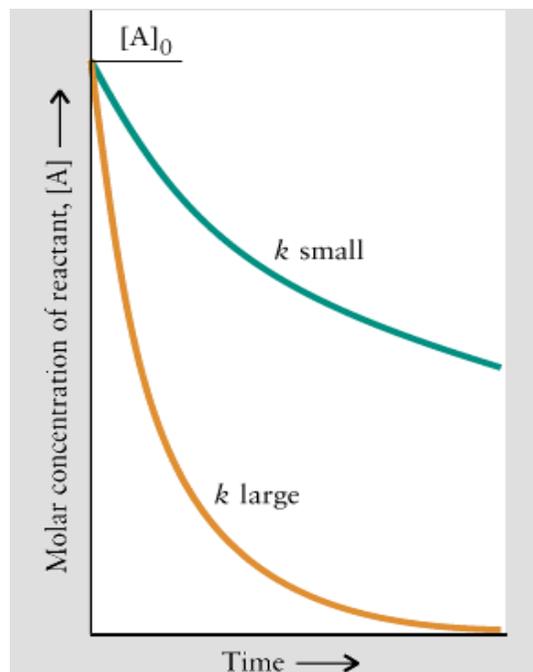
Reazione di 1° ordine

$$\text{velocità} = k[A]$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - k \times t$$

$$y = a + b \times x$$

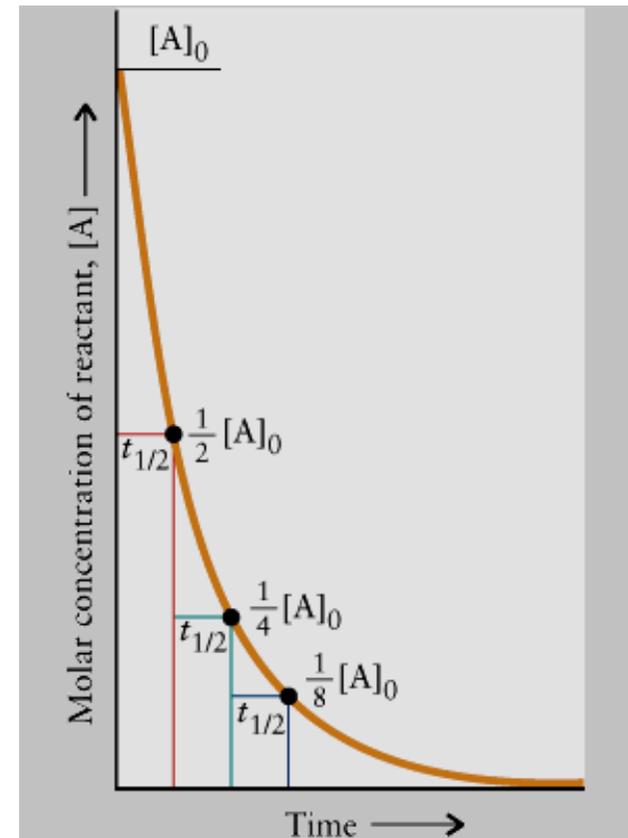


Tempo di dimezzamento reazione 1° ordine

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

$$t_{1/2} = \frac{0,69}{k}$$

Nelle reazioni di 1° ordine la emivita è inversamente proporzionale alla k , ed è un modo più intuitivo di esprimere la velocità



Come varia la concentrazione nel tempo?

Reazioni di 2° ordine

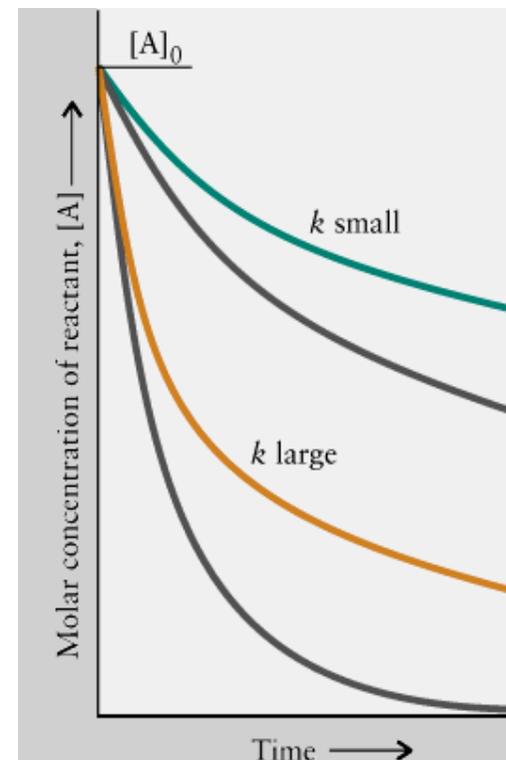
$$\text{velocità} = k[A]^2$$

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

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \times \left(\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$
$$= \frac{1}{k[A]_0}$$

$1/[A]$ verso tempo dà
una linea retta.

La velocità non può
essere espressa in
termini di emivita



Reazioni di secondo
ordine, vs primo
ordine (grigie)

Leggi cinetiche e costanti

- Le costanti di velocità possono avere valori molto diversi nei diversi tipi di reazioni
- Aumentano all'aumentare della temperatura



Reaction	Rate law*	Temperature, K	Rate constant
GAS PHASE			
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$	$k[\text{H}_2][\text{I}_2]$	500	$4.3 \times 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
		600	4.4×10^{-4}
		700	6.3×10^{-2}
		800	2.6
$2 \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$k[\text{HI}]^2$	500	$6.4 \times 10^{-9} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
		600	9.7×10^{-6}
		700	1.8×10^{-3}
		800	9.2×10^{-2}
$2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{N}_2\text{O}_5]$	298	$3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
		318	5.1×10^{-4}
		328	1.7×10^{-3}
		338	5.2×10^{-3}

Come varia la velocità con la temperatura?

- La velocità delle reazioni aumenta con la temperatura
- Quindi k è dipendente dalla temperatura
- Equazione di Arrhenius:

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

A = fattore pre-esponenziale

E_a = energia di attivazione

T = temperatura assoluta

R = costante dei gas

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

*Equazione di Arrhenius
nella forma logaritmica*

Grafico di Arrhenius

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

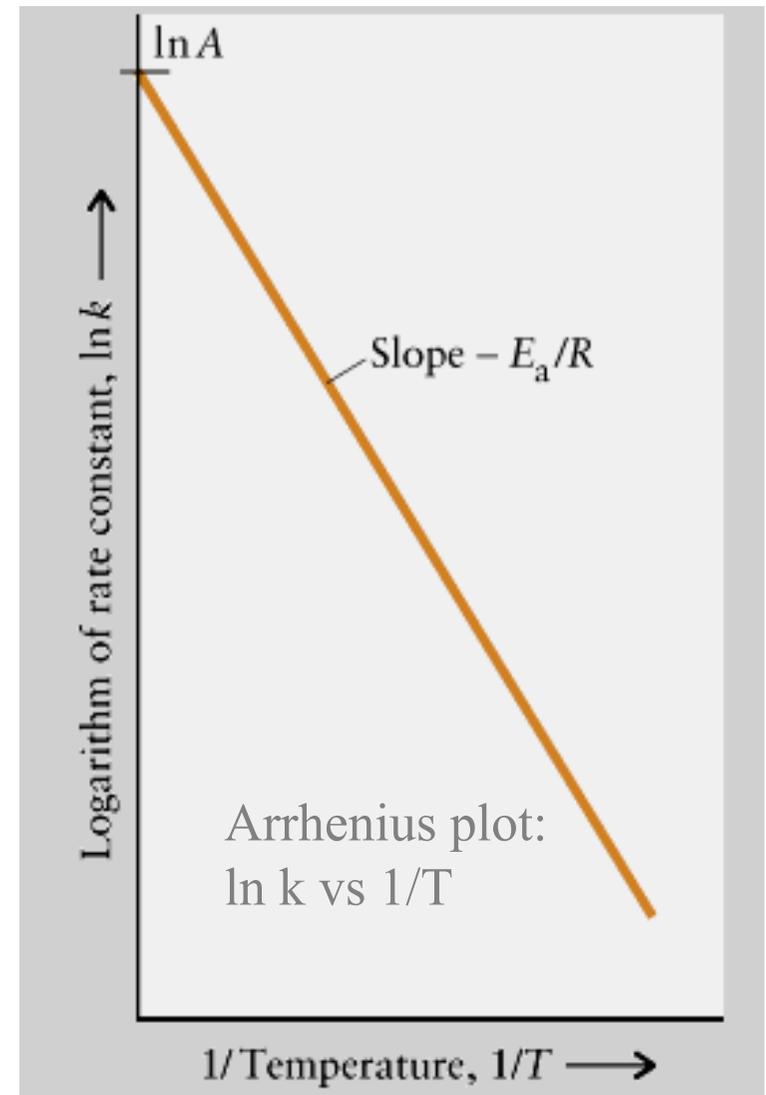
$\ln k$ vs $1/T$.

Da esso si può calcolare

la E_a (energia di attivazione)

Il fattore A (pre-esponenziale)

E_a alta indica che la velocità cambia fortemente con la temperatura



Parametri di Arrhenius di alcune reazioni

- Fattori pre-esponenziali A
- Energie di attivazione

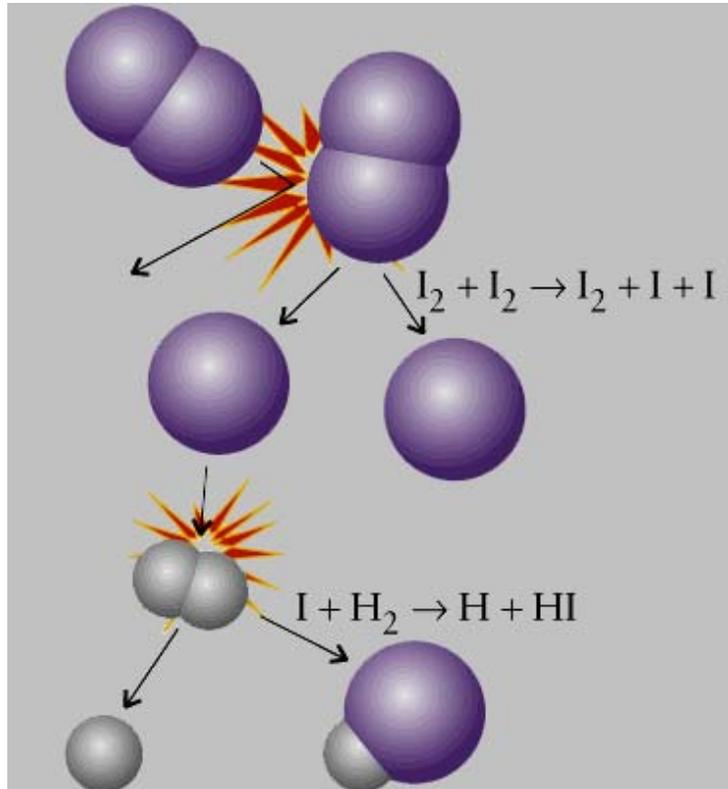


Reaction	A	$E_a, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
FIRST ORDER, GAS PHASE		
cyclopropane \rightarrow propene	$1.6 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$	272
$\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$	$4.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	160
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2 \text{CH}_3$	$2.5 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$	384
$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$8.0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$	250
$2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$4.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	103
SECOND ORDER, GAS PHASE		
$\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$1 \times 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	315
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$8 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	42
$2 \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$2 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0
SECOND ORDER, IN AQUEOUS SOLUTION		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$	$4.3 \times 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	90
$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$	$1.5 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	38
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$1.5 \times 10^{15} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	108

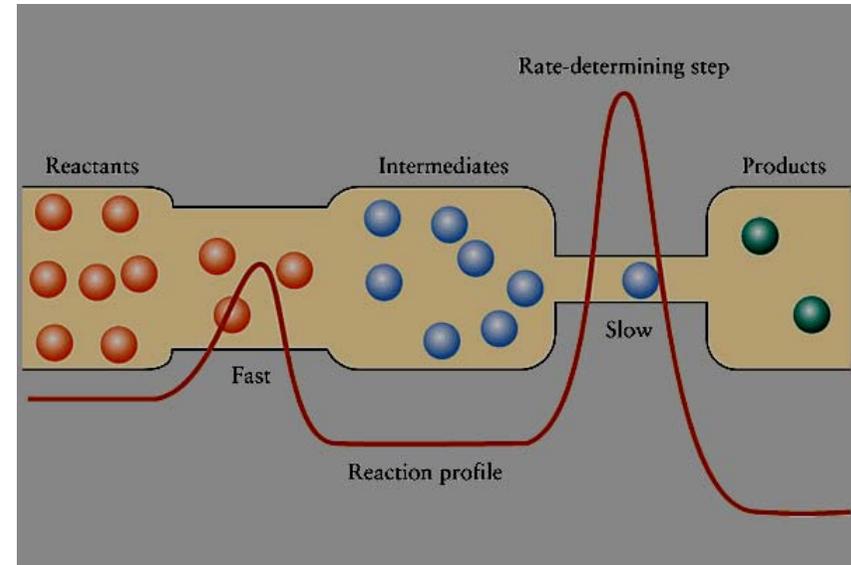
Meccanismo di reazione

- Lo studio della velocità di reazione da indicazioni sul meccanismo di reazione e sulla **molecolarità** della reazione elementare (numero di molecole che vi partecipano).
- Le reazioni possono essere considerate come composte da sequenze di reazioni elementari. Quella più lenta determina la legge cinetica
- Le reazioni di 1° ordine sono solitamente mono-molecolari, quelle di 2° ordine sono bi-molecolari.

Meccanismo di reazione.



Eventi individuali durante la reazione $H_2 + I_2 \rightarrow HI$



Il passaggio che determina la velocità di reazione è quello più lento e con maggiore E_a

Teoria delle collisioni

Le molecole per reagire
devono collidere

A temperatura costante, la
velocità della reazione è
proporzionale alla
concentrazione dei reagenti

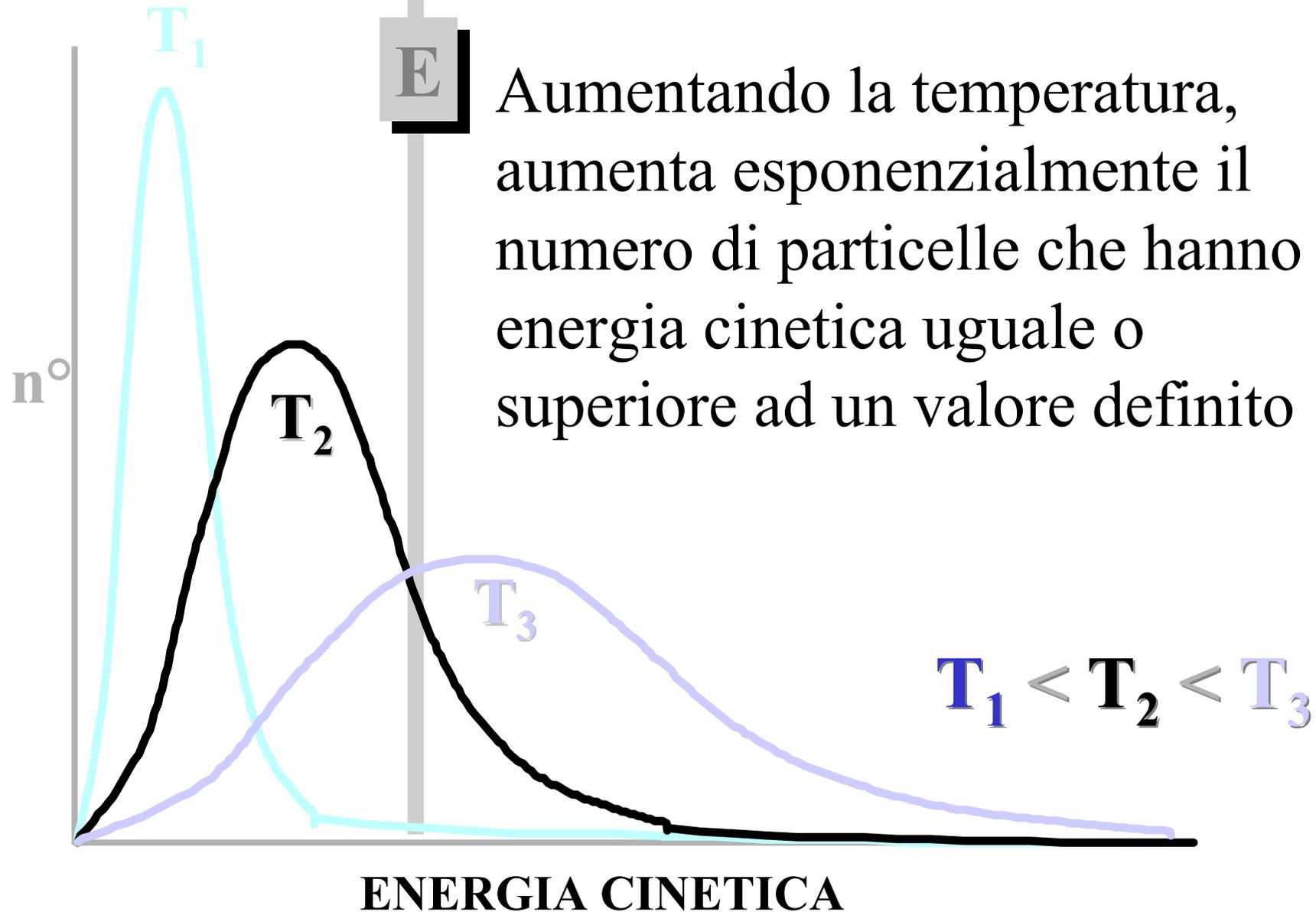
la costante di velocità della reazione aumenta esponenzialmente con la temperatura

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

la frequenza delle collisioni aumenta con l'energia cinetica media delle particelle, che è funzione della temperatura:

$$E_M = 1/2 mv^2 = 3/2 RT$$

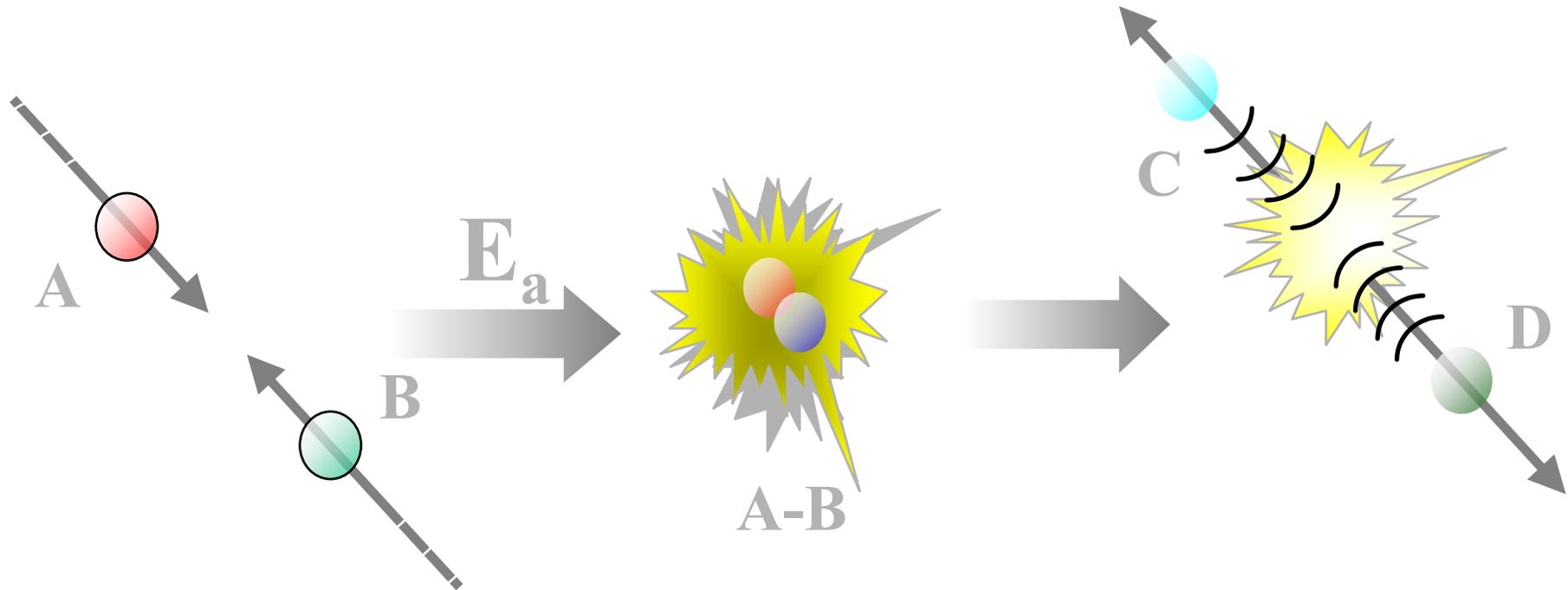
$$N_E = N \cdot e^{-E/RT}$$



Aumentando la temperatura, aumenta esponenzialmente il numero di particelle che hanno energia cinetica uguale o superiore ad un valore definito

$$T_1 < T_2 < T_3$$

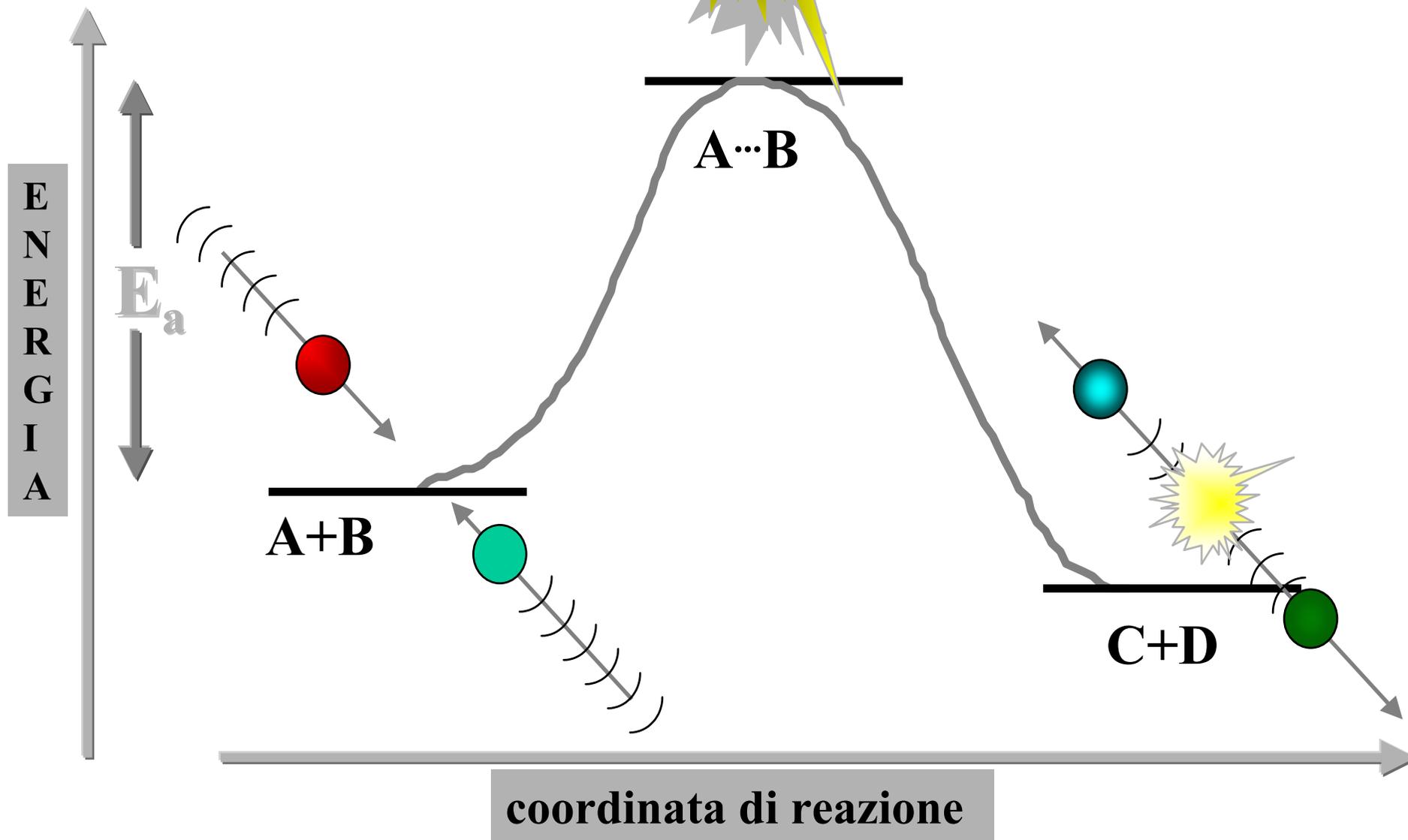
La reazione $A + B \rightarrow C + D$ comporta la collisione fra le molecole A e B nella fase lenta del processo ...



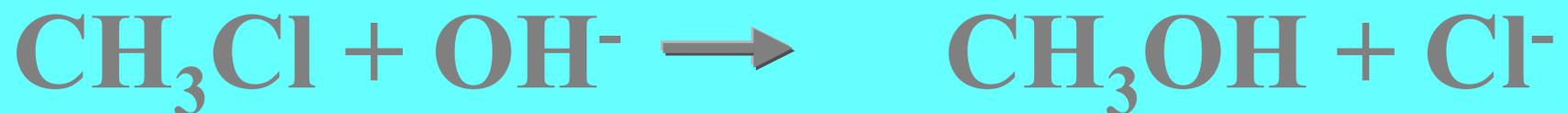
risultano efficaci solo le collisioni nelle quali viene scambiata un'energia uguale o superiore ad un valore limite: *l'energia di attivazione E_a* della reazione.

Si chiama *complesso attivato* l'intermedio ad alta energia indicato con A-B

complesso attivato



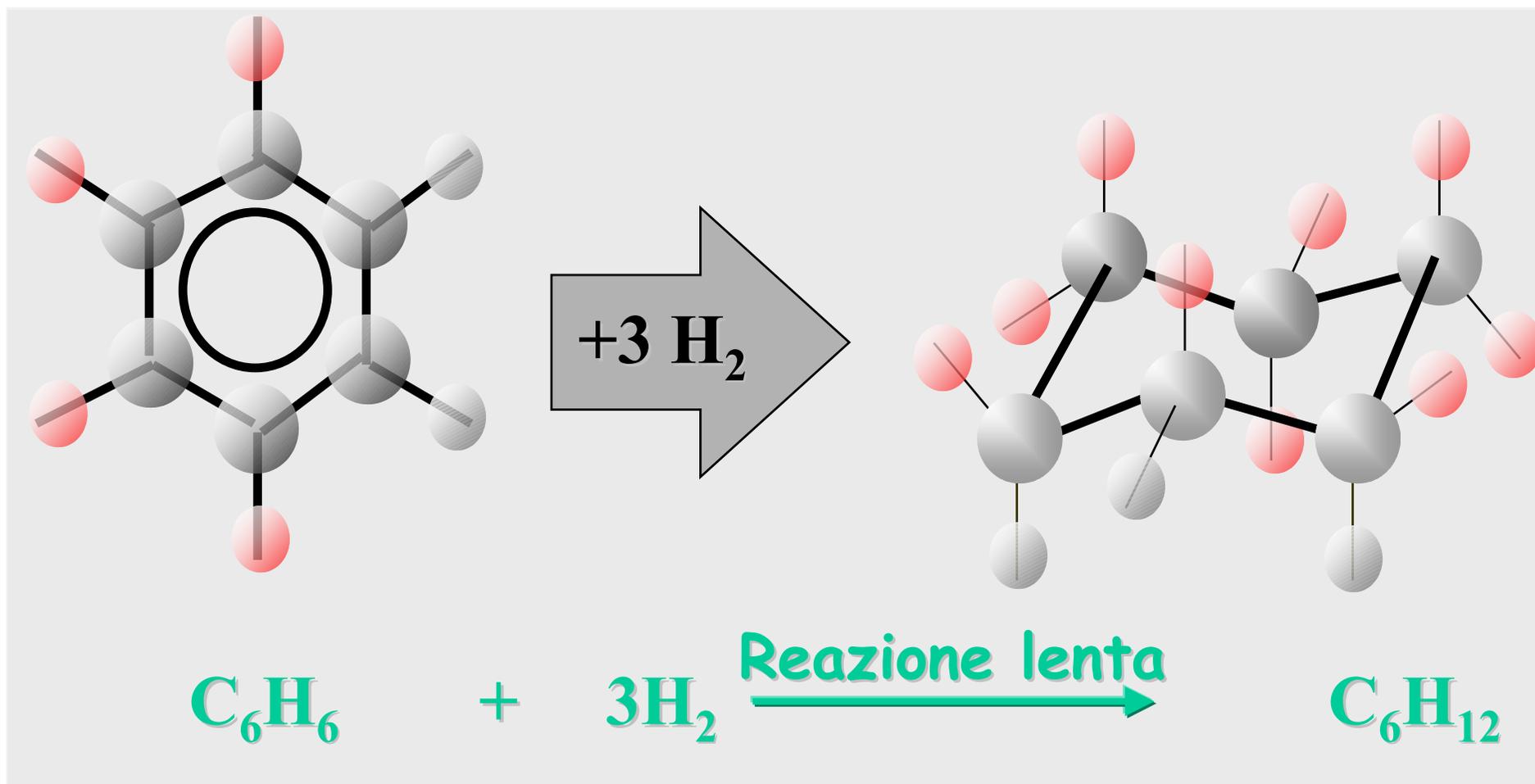
Anche se energeticamente adeguate, non tutte le collisioni fra A e B sono efficaci, esempio di reazione di 2° ordine.



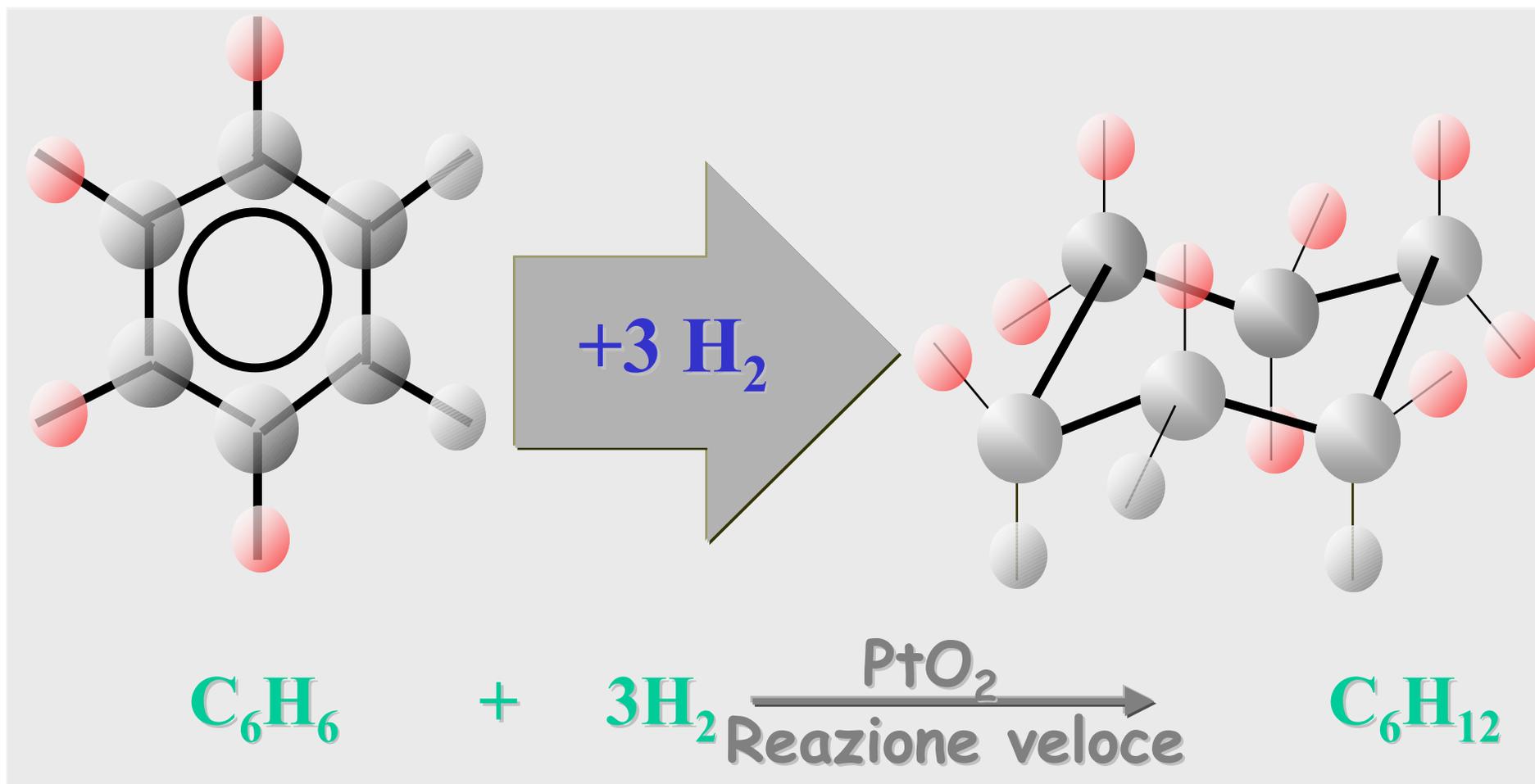
La collisione fra i due reagenti deve

Consentire la formazione del complesso attivato ...

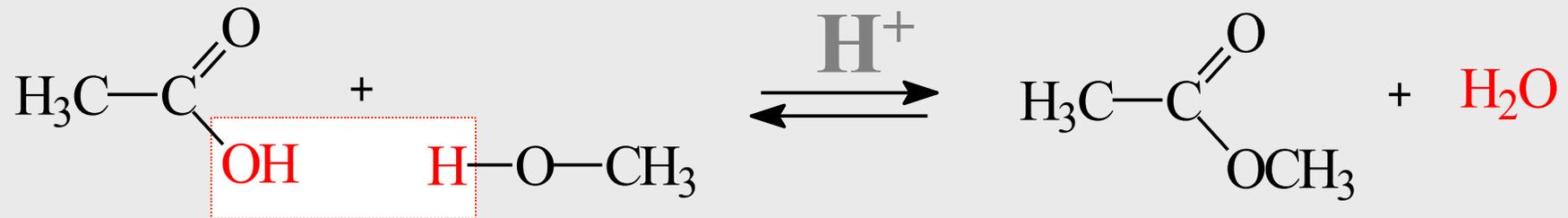
Un processo lento come la idrogenazione del benzene a cicloesano può essere accelerato aggiungendo ossido di platino alla miscela di reazione



L'ossido di platino è un catalizzatore: modifica la costante di velocità della reazione.



La reazione di esterificazione di un acido carbossilico è un processo lento.



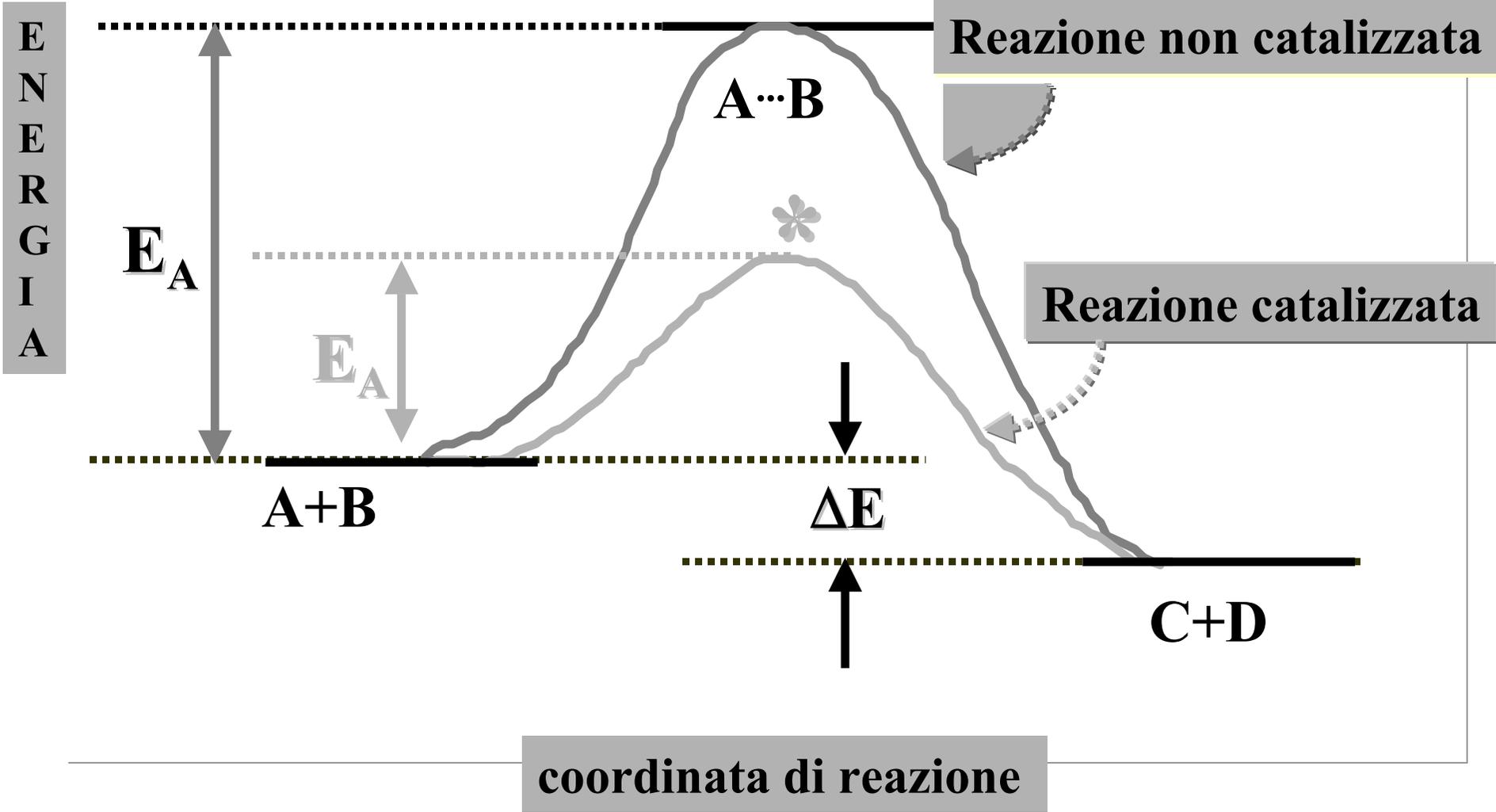
É accelerata dall'aggiunta di un acido minerale, con funzioni di catalizzatore.

Il catalizzatore consente la formazione degli stessi prodotti seguendo un percorso di reazione caratterizzato da un più basso valore della energia di attivazione

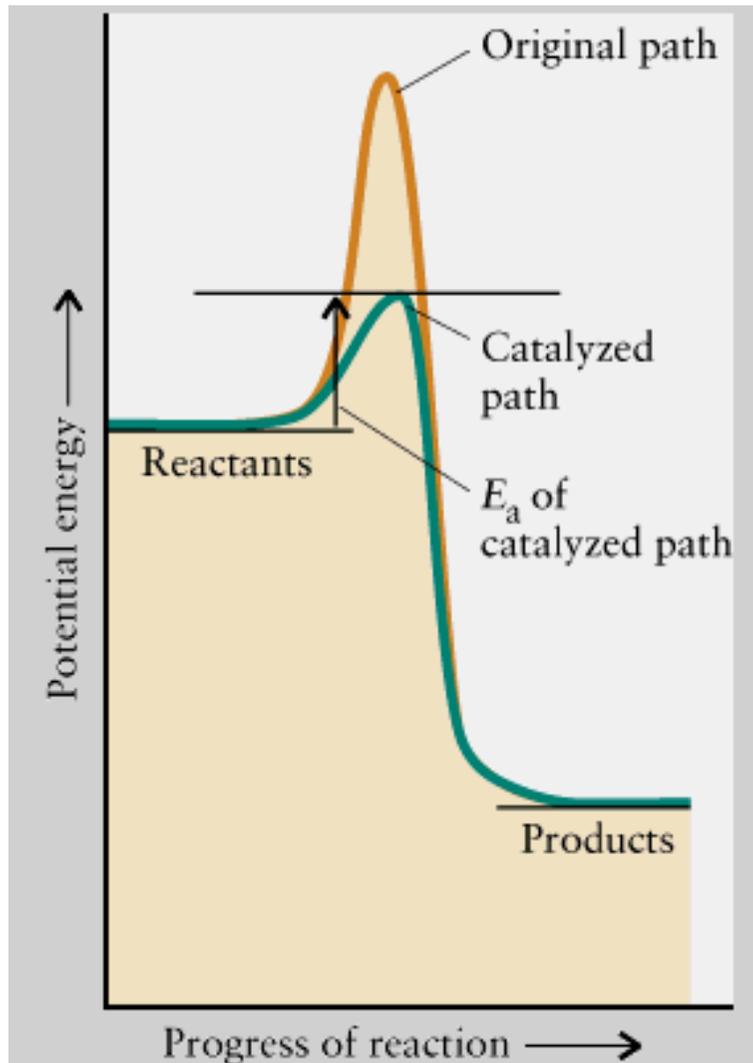
La catalisi

- Un catalizzatore è una sostanza che causa un aumento della velocità di una reazione senza venire consumata dalla reazione.
- Esso influisce sul meccanismo di reazione

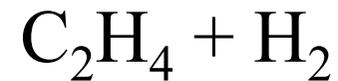
La funzione del catalizzatore è di modificare l'energia di attivazione della reazione



Esempio di reazione catalizzata



Etilene + idrogeno



sulla superficie di un
metallo catalizzatore

Conclusioni

- L'equazione della velocità è ottenuta sperimentalmente e non necessariamente correlata alla equazione chimica
- Essa varia con la temperatura ed il tipo di reazione.
- I catalizzatori modificano il meccanismo di reazione, ed abbassano E_a