

Lezione 11. Cinetica Chimica



- *definizione di velocità di reazione*
- *fattori che influenzano la velocità di reazione*
- *meccanismo di reazione*
- *modello molecolare*

Velocità di una Reazione Chimica

Variazione della concentrazione di un reagente o prodotto nel tempo



$$t = 38.5 \text{ s}, [\text{Fe}^{2+}] = 0.0010 \text{ M}$$

$$\Delta[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}]_t - [\text{Fe}^{2+}]_0$$

Calcolo delle velocità medie:

$$\text{Velocità di formazione di } \text{Fe}^{2+} = \frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = \frac{0.0010 \text{ M}}{38.5 \text{ s}} = 2.6 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

$$\text{Velocità di formazione di } \text{Sn}^{4+} = \frac{\Delta[\text{Sn}^{4+}]}{\Delta t} = \frac{0.0005 \text{ M}}{38.5 \text{ s}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

$$\text{Velocità di scomparsa di } \text{Fe}^{3+} = -\frac{\Delta[\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t} = -\frac{(-0.0010 \text{ M})}{38.5 \text{ s}} = 2.6 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

$$\text{Velocità di scomparsa di } \text{Sn}^{2+} = -\frac{\Delta[\text{Sn}^{2+}]}{\Delta t} = -\frac{(-0.0005 \text{ M})}{38.5 \text{ s}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

Velocità Generale di una Reazione Chimica



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

Decomposizione di H_2O_2



$$***Velocità di reazione = - \frac{1}{2} \frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t}***$$

Velocità istantanea: tangente alla curva al tempo t

$$v = - \frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

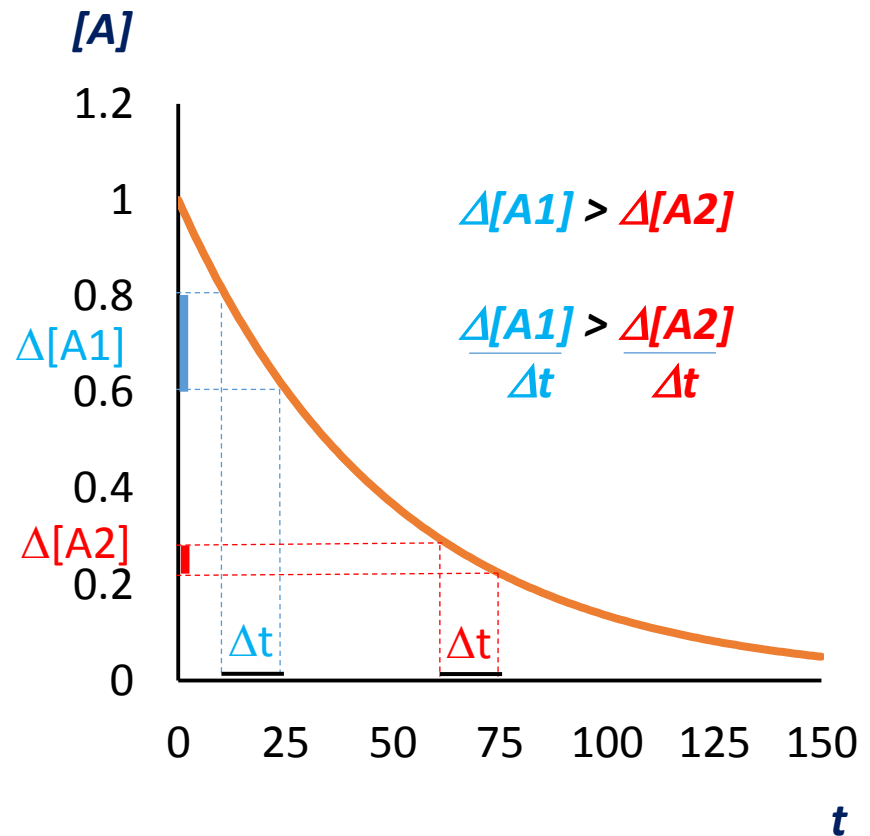
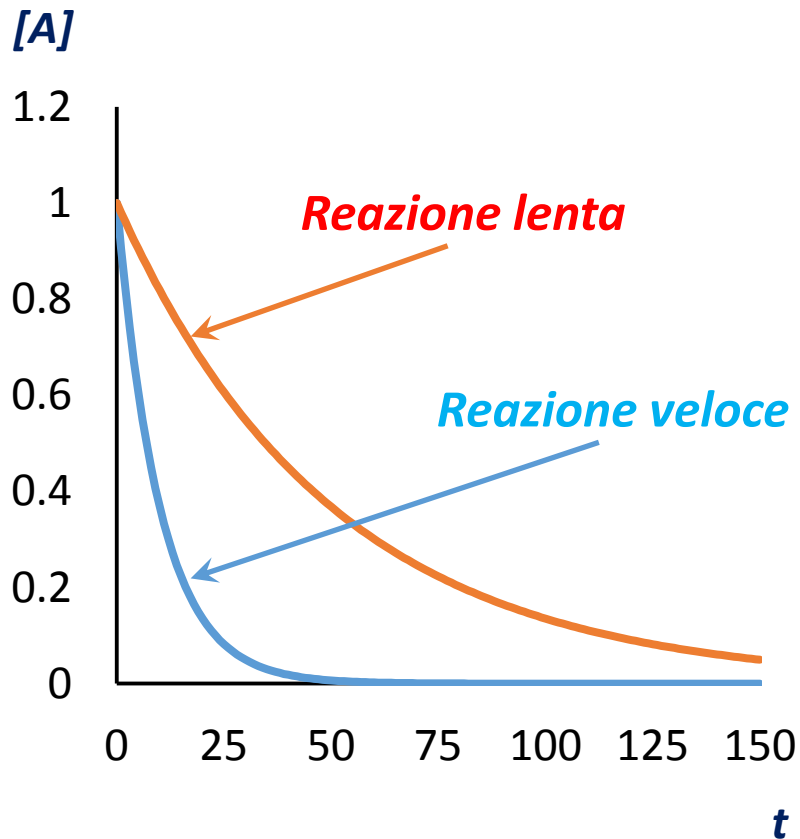
Velocità iniziale: tangente alla curva a $t = 0$

Decomposizione di H_2O_2

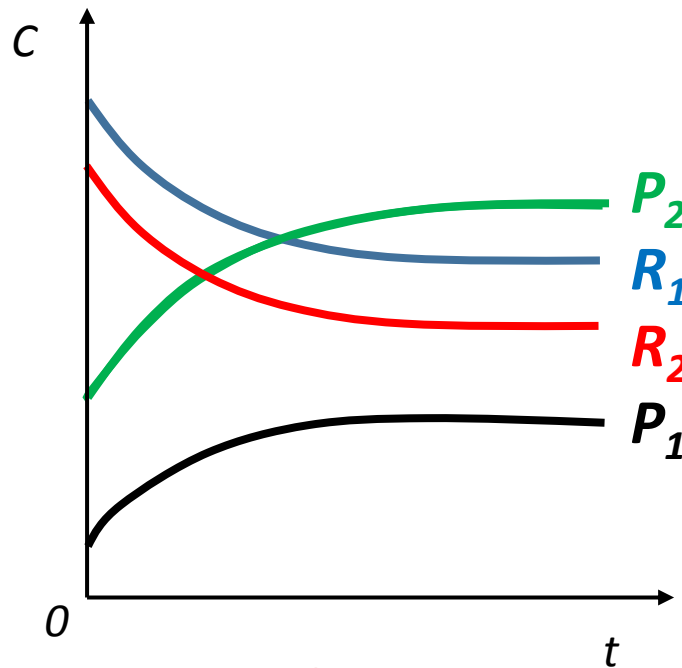


$$***Velocità di reazione = - \frac{1}{2} \frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t}***$$

Velocità di Reazione

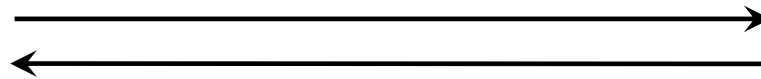


Velocità di Reazione



v diretta

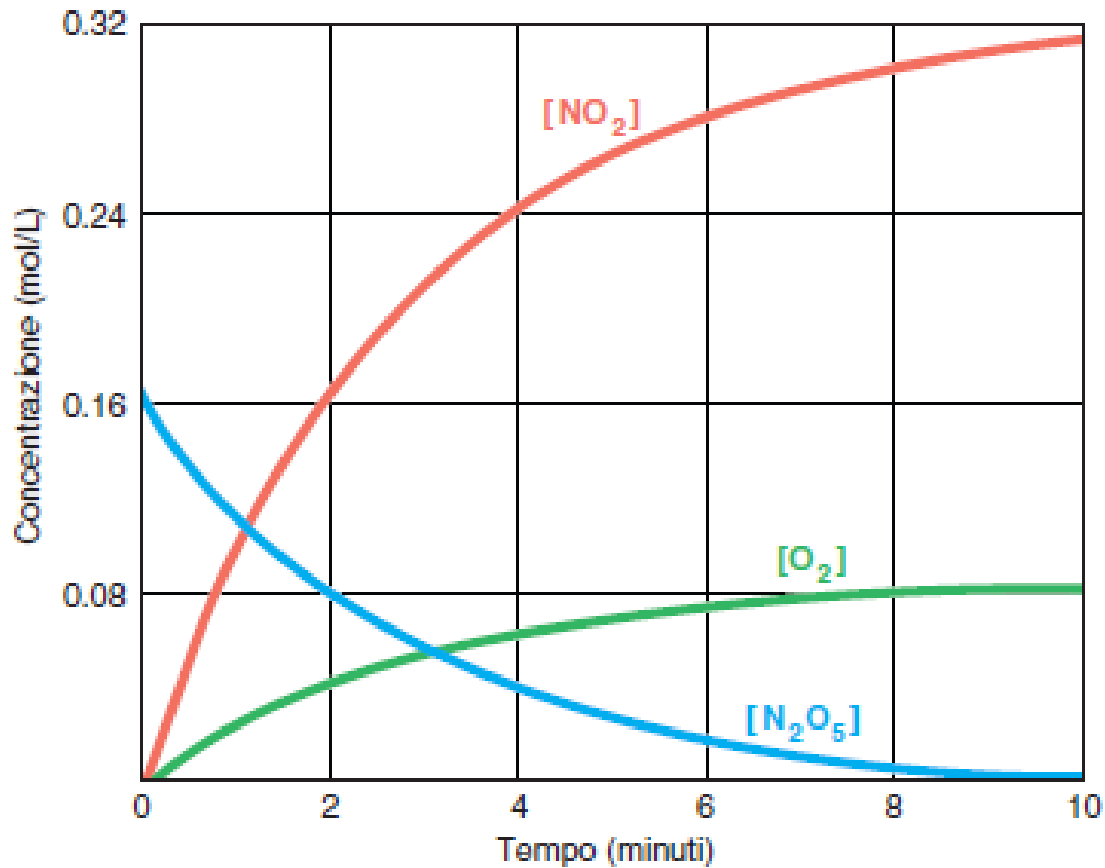
Reagenti



Prodotti

v inversa

Velocità di Reazione



Legge di Velocità

Data una generica reazione:



$$v = k [A]^m \cdot [B]^n$$

k = costante di velocità $[s^{-1} \cdot M^{-(m+n)}]$

Più grande è k, più velocemente procede la reazione

*$(m + n) =$ **ordine di reazione***

(m ed n si determinano sperimentalmente)

Ordine di Reazione

$$v = k [A]^m \cdot [B]^n$$

$m + n = 0$, reazione di ordine 0

Nessun effetto sulla velocità iniziale all'aumentare della concentrazione dei reagenti

$m + n = 1$, reazione del primo ordine

Es., $m = 1$, la velocità iniziale raddoppia al raddoppiare della concentrazione di A

$m + n = 2$, reazione del secondo ordine

Es., $m = 2$, la velocità iniziale quadruplica al raddoppiare della concentrazione di A

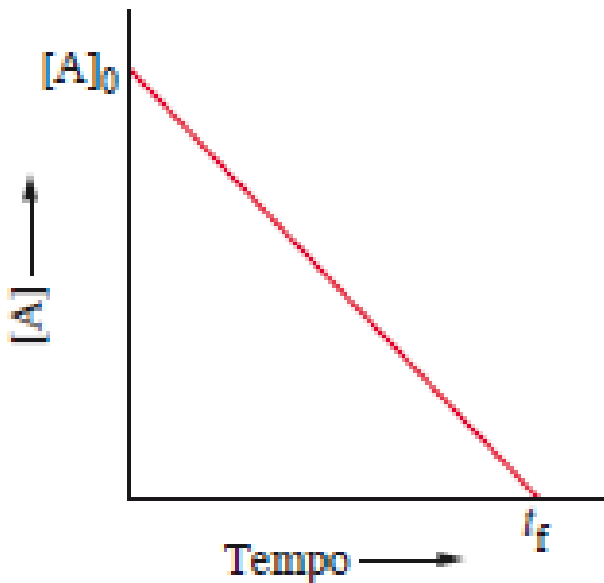
$m + n = x$, reazione del x -esimo ordine

Reazioni di ordine zero



$$v = k [A]^m \quad \text{se } m = 0, \text{ allora}$$

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



Considerando che $\Delta[A] = [A]_t - [A]_0$

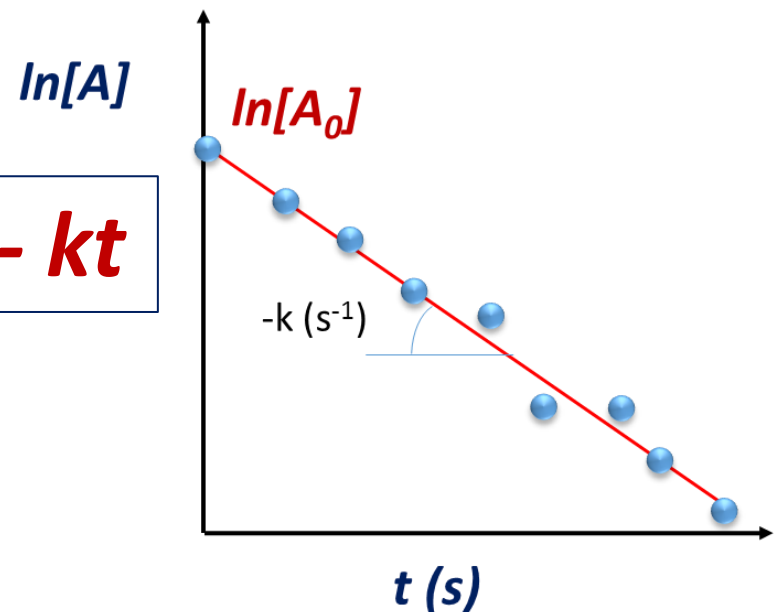
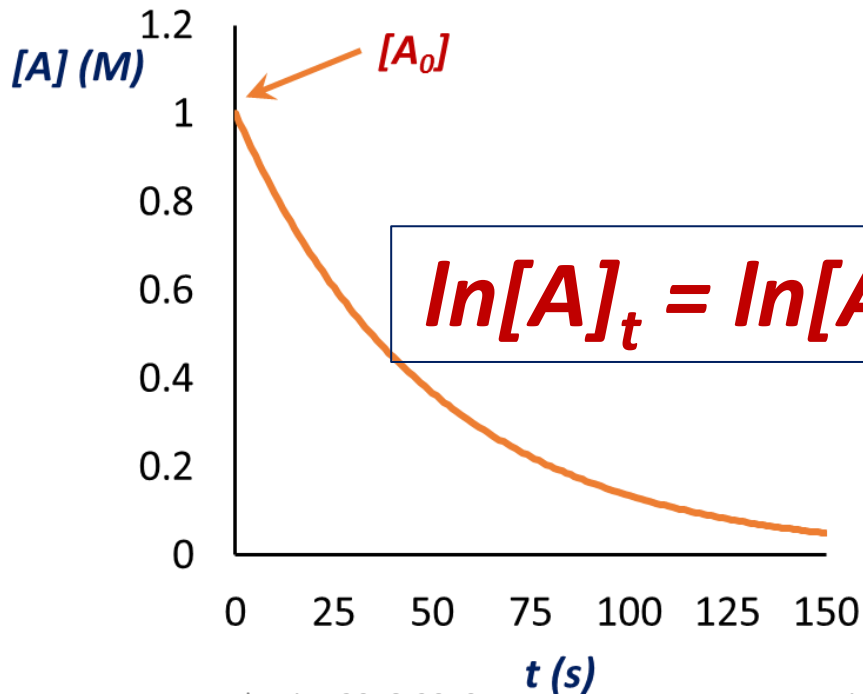
$$\text{Allora } [A]_t = -kt + [A]_0$$

Reazioni del Primo Ordine



$$v = k [A]^m \quad \text{se } m = 1, \text{ allora}$$

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



Decomposizione di H_2O_2



$$\ln[H_2O_2]_t = \ln[H_2O_2]_0 - kt$$

Tempo di Dimezzamento (o semivita), $\tau_{1/2}$

$$\ln[A] = \ln[A_0] - kt$$

$$t = \tau_{1/2}; [A] = \frac{1}{2}[A_0]$$

$$\ln\left(\frac{1}{2}[A_0]\right) = \ln[A_0] - k\tau_{1/2}$$
$$-\ln 2 + \ln[A_0] = \ln[A_0] - k\tau_{1/2}$$

$$\ln 2 = k\tau_{1/2}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

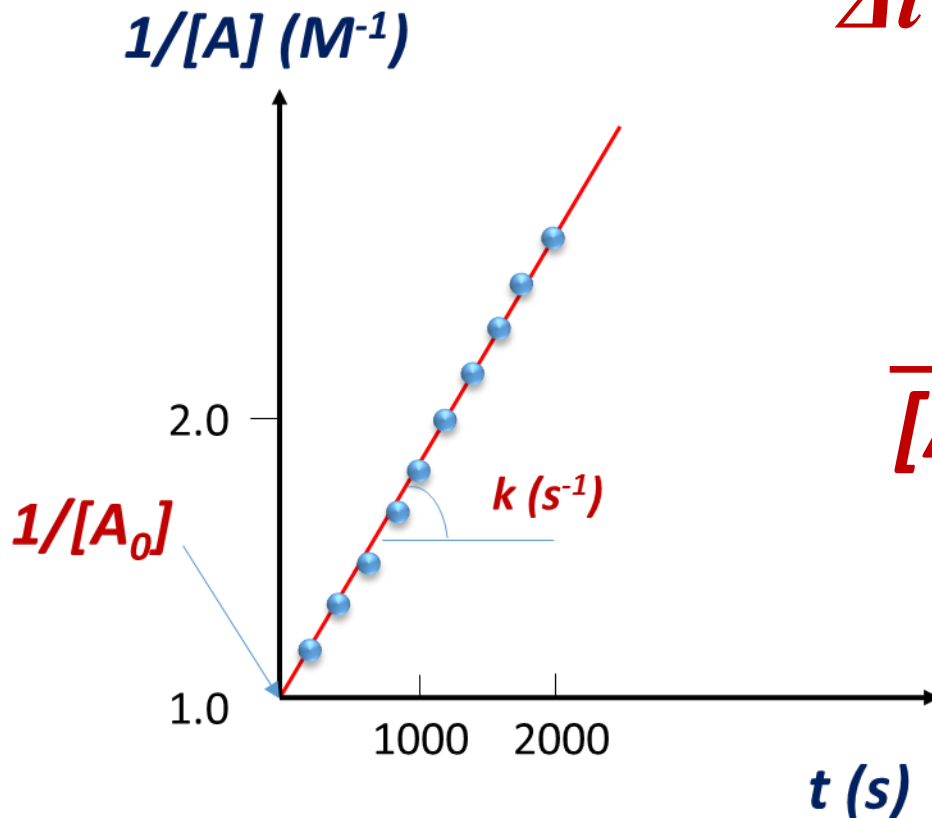
Decomposizione del DTBP a 147°C

In una reazione del primo ordine, il tempo di dimezzamento è costante

Reazioni del 2° ordine



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



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

Cinetica delle Reazioni: un Riassunto

Meccanismi di Reazione

Insieme dei processi elementari secondo cui avviene una reazione

Processo elementare: una reazione chimica nella quale una o più specie chimiche reagiscono direttamente per formare i prodotti

Processo unimolecolare: dissociazione di una molecola

Processo bimolecolare: processo basato sulla collisione di due molecole



$$v = k [H_2] [I_2]$$

Processo Elementare, poichè

Molecolarità (2) = Ordine di reazione (2)

Meccanismi di Reazione

Reazione a stadi



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

Processo a Stadi, poichè

Molecolarità (3) \neq Ordine di reazione (2)

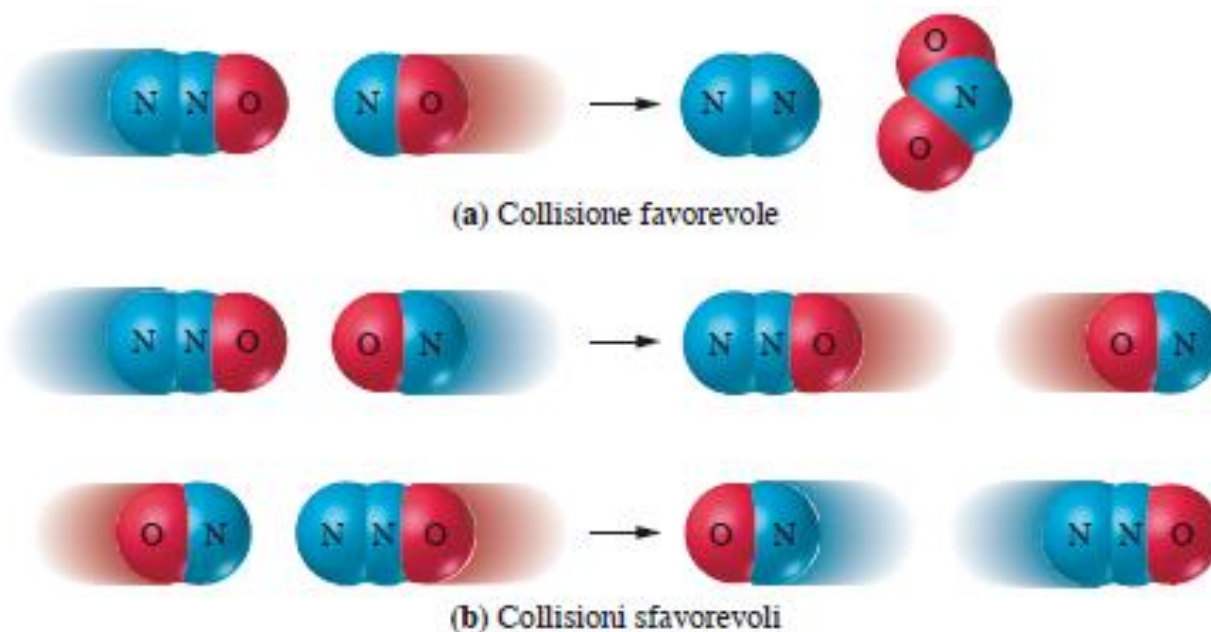


Ogni stadio costituisce **un processo elementare**

L'ordine di reazione coincide con la molecolarità del processo più lento

Teoria delle Collisioni

Solo una frazione degli urti tra molecole è efficace per la reazione chimica

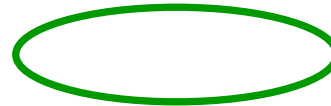


Energia di attivazione: minima energia cinetica posseduta dalle molecole perché la collisione dia luogo ad una reazione chimica

Teoria dello Stato di Transizione

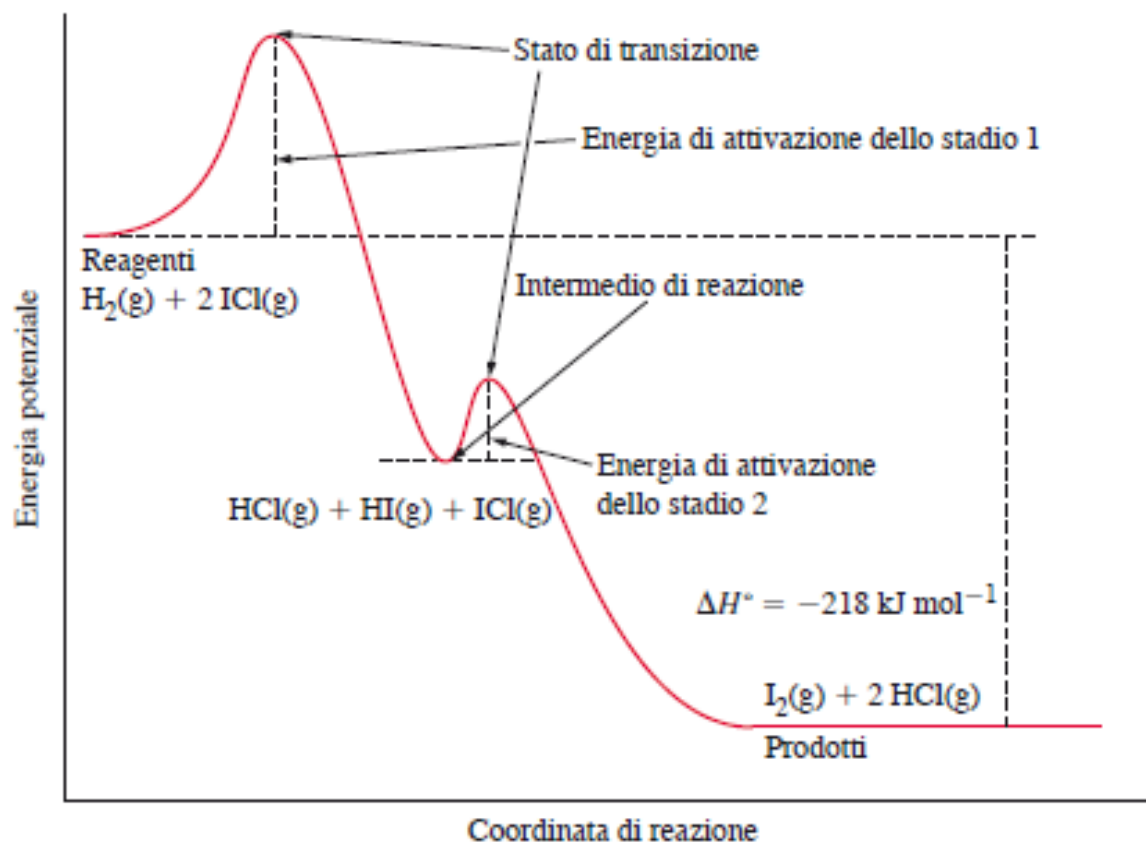


H. Eyring
(1901-1981)



Meccanismi di Reazione

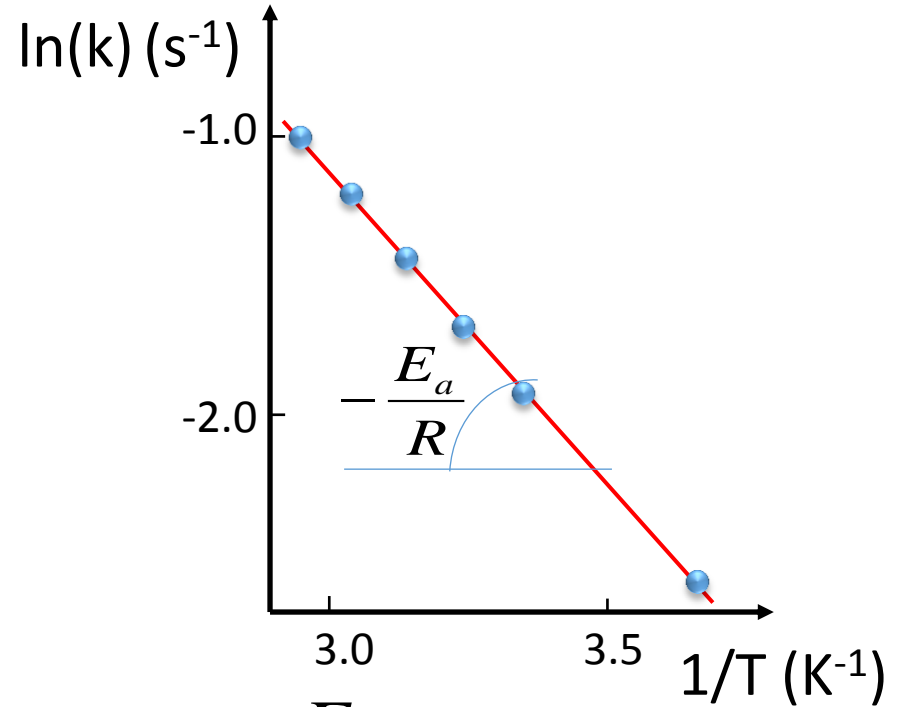
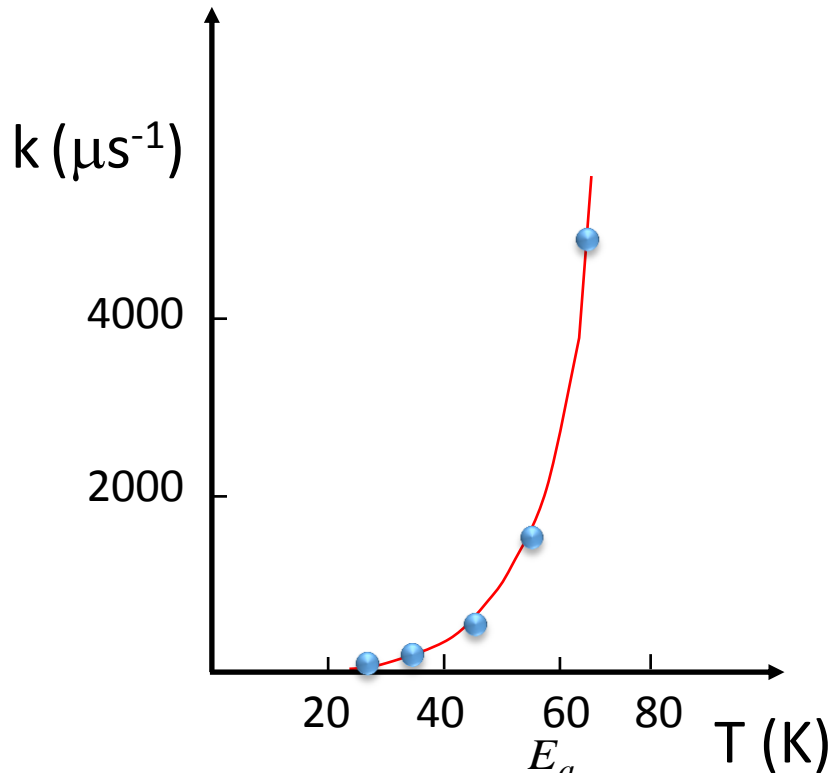
Reazione a stadi



Fattori che Influenzano la Velocità di una Reazione Chimica

- ***Natura dei reagenti***
- ***Concentrazione dei reagenti***
- ***Temperatura***
- ***Catalizzatore***

Effetto della Temperatura



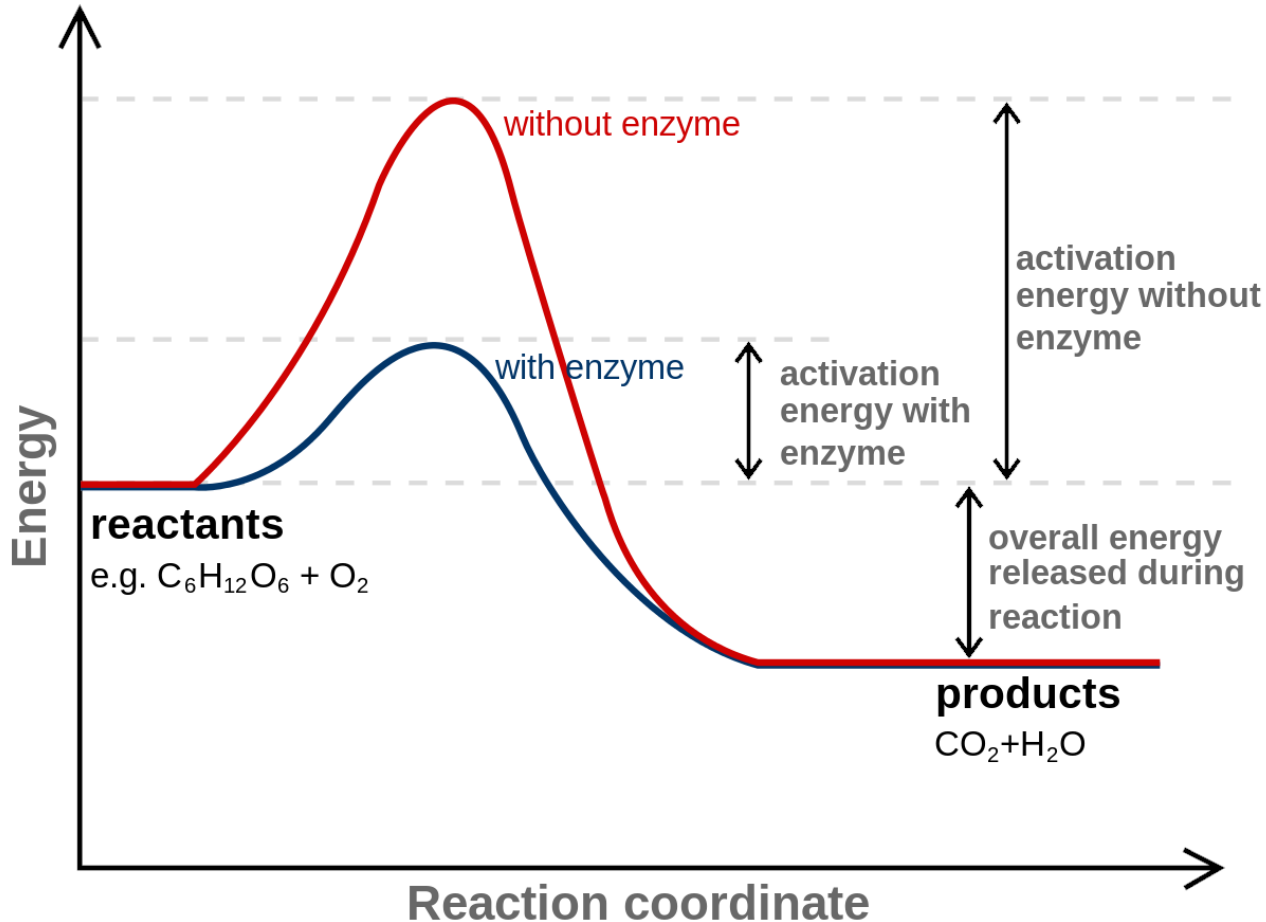
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}; \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

A: Fattore di Frequenza

E_a : Energia di Attivazione

Catalisi Chimica

Sostanze che intervengono nel meccanismo di reazione, ma che si ritrovano non trasformate al termine della reazione. Non compaiono nella stechiometria, tuttavia prendono parte attivamente alla reazione, accelerandone il decorso



Catalisi Chimica

Sostanze che intervengono nel meccanismo di reazione, ma che si ritrovano non trasformate al termine della reazione. Non compaiono nella stechiometria, tuttavia prendono parte attivamente alla reazione, accelerandone il decorso

Catalisi Enzimatica

Modello chiave-serratura