

## CINETICA CHIMICA

Studia la velocità delle reazioni

In una reazione  $R \rightarrow P$  nel tempo la quantità dei reagenti in numero di moli diminuisce mentre quella dei prodotti aumenta

Velocità di reazione: variazione della concentrazione nel tempo, è una grandezza intensiva sempre positiva con unità di misura conc./tempo ( $\frac{mol}{L \times s}$ ), quando i coefficienti stechiometrici sono diversi da 1 è data dalla derivata della scomparsa di A sul tempo diviso il coefficiente stechiometrico di A, meno per i reagenti + per i prodotti:

Data perciò una generica reazione:



La velocità di reazione,  $v$ , sarà data da:

$$v = -\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{v_C} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{v_D} \frac{d[D]}{dt}$$

DEFINIZIONE: derivata della concentrazione di A meno derivata della concentrazione di A sul tempo

Da cosa dipende?

- La Temperatura influenza la velocità di reazione, la velocità aumenta con l'aumentare della temperatura SEMPRE
- Le concentrazioni dei reagenti, più sono concentrati più la reazione tende ad essere veloce, le molecole si devono incontrare per reagire quindi più ce ne sono più sono probabili le collisioni, non ha un andamento lineare, può dipendere anche dalla concentrazione di eventuali catalizzatori

Non si può predire l'equazione cinetica in base alla stechiometria della reazione

La velocità di reazione è data da una costante, la costante cinetica, moltiplicata per le concentrazioni dei reagenti ma con esponenti che possono variare indipendenti dai numeri stechiometrici

Per esempio, in una reazione con 4 reagenti:

$$v = k \times [A]^w \times [B]^x \times [C]^y \times [D]^z$$

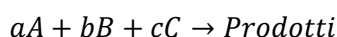
Dove  $w+x+y+z$ , ovvero la somma degli esponenti delle concentrazioni dei reagenti nell'equazione cinetica, rappresenta l'**ordine complessivo della reazione**.

L'ordine parziale rispetto a un reagente è l'esponente del singolo reagente.

N.B. quando si parla di costanti cinetiche la  $k$  è minuscola, mentre per le costanti termodinamiche è maiuscola

A un certo punto si creerà l'equazione inversa quando i prodotti si trasformano in reagenti, gli equilibri vengono raggiunti quando la velocità diretta e inversa sono uguali

Esempi di equazioni cinetiche



- $v = \frac{d[A]}{dt} = k[A]$  I° ordine  $[k] = [s^{-1}]$
- $v = \frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$
- $v = \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$  } II° ordine  $[k] = [mol^{-1}Ls^{-1}]$

Gli ordini possono anche non essere numeri interi

## INTEGRAZIONE DELLE EQUAZIONI CINETICHE

Per ottenere gli andamenti delle concentrazioni nel tempo bisogna integrare le equazioni differenziali.

Avendo una equazione di primo ordine  $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

Si separano le variabili  $\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$

Poi si integra  $\int \frac{d[A]}{[A]} = -\int k dt$

$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$  quindi il logaritmo della concentrazione di A al tempo t è dato dal logaritmo della concentrazione iniziale di A meno k t

Quindi si ha l'equazione di una retta con pendenza pari a -k si può anche scrivere  $[A] = [A]_0 e^{-k t}$  quindi si ha un aumento esponenziale della concentrazione

Le equazioni di secondo ordine rispetto ad un solo reagente:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt \rightarrow \int \frac{d[A]}{[A]^2} = -\int k dt \rightarrow \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k t$$

che è l'equazione di una retta con pendenza pari a k quindi la pendenza è opposta a quella di primo ordine come si sa quali equazioni sono di primo ordine quali di secondo?

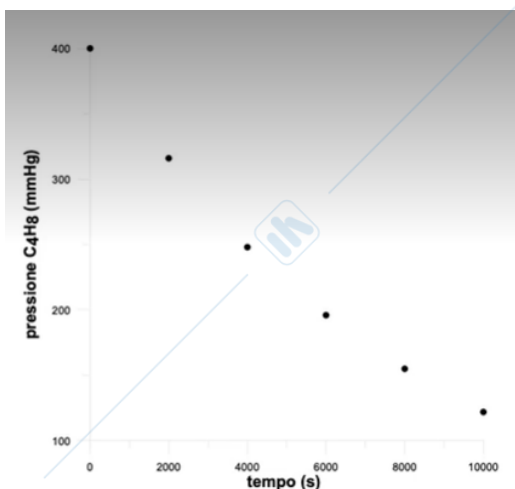
Bisogna lavorare sperimentalmente, determinare la velocità di reazione, quindi determinare le concentrazioni dei reagenti dopo una certa quantità di tempo

Si fa partire la reazione mescolando i reagenti a T costante

Si determina la concentrazione di un reagente e/o di un prodotto a vari tempi dall'inizio della reazione con metodi chimici (si blocca la reazione si fa un prelievo si abbassa la temperatura e si analizza) o fisici (es misure di pressione, l'intensità di colore etc.)

Esempio reazione di ciclobutano che si trasforma in etilene

tempo s	P mmHg
0	400
2000	316
4000	248
6000	196
8000	155



se è di primo ordine deve avere un andamento lineare si fa un diagramma con il logaritmo della pressione in funzione del tempo, si ottiene un andamento perfetto di primo ordine, e dalla pendenza si può calcolare la costante cinetica.

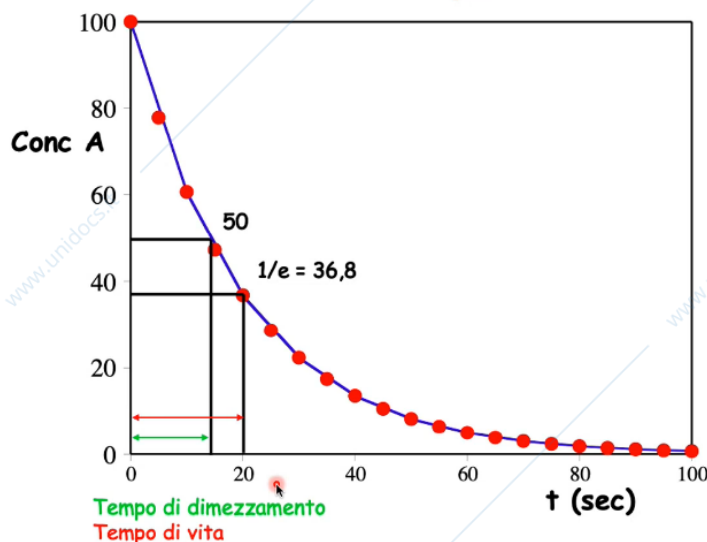
Bisogna interpolare i dati cercando di seguire le cinetiche dei vari ordini fino a ottenere un andamento perfetto.

Il Tempo di dimezzamento è il tempo impiegato affinché la concentrazione di un reagente diventi la metà della sua concentrazione iniziale: quando  $t = t_{\frac{1}{2}}$  allora la concentrazione iniziale sarà  $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

Per reazioni del primo ordine quando  $t = t_{\frac{1}{2}}$   $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$

Il tempo di dimezzamento non dipende dalla concentrazione iniziale del reagente questa è una caratteristica propria solamente delle reazioni di primo ordine come i decadimenti radioattivi

### Decadimento del primo ordine



Il tempo di vita è il tempo necessario per cui i reagenti si riducono a un fattore 1/e del loro valore iniziale

Si indica con tau  $\tau = \frac{1}{k}$

Reazione con dipendenza da due reagenti (pseudo ordine n):

- Fare in modo che i reagenti siano fortemente costanti in funzione del tempo (mettendoli molto in eccesso)
- Nelle reazioni tamponate a pH costante
- Nelle reazioni catalitiche concentrazione del catalizzatore costante

Esempio:

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

se  $[B] \gg [A]$ , allora  $[B] \approx$  costante durante tutta la reazione, se imponiamo  $k' = k[B]$ , allora

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

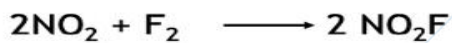
**otteniamo così un'equazione cinetica di pseudo 1° ordine con k' costante di pseudo 1° ordine**

### TEORIA DEGLI URTI

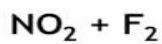
Perché gli ordini parziali della reazione possono essere diversi dai coefficienti stechiometrici?

Consideriamo una reazione  $4HBr + O_2 \rightarrow 2Br_2 + 2H_2O$  comporta la formazione di 2 legami Br-Br e di 4 legami O-H, perché questi legami si formino in un unico attimo 4 molecole di HBr e una di O<sub>2</sub> dovrebbero urtarsi allo stesso tempo nello stesso momento nello stesso punto, ed è molto improbabile, quindi la reazione non succede tutta in una volta ma procede per stadi elementari dove c'è un incontro di due molecole che producono un prodotto che può essere una specie reattiva.

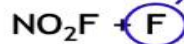
L'insieme degli stadi elementari che costituiscono una reazione rappresenta il meccanismo della reazione

**Reazione complessiva**

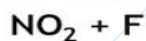
$$v_{\text{com}} = k_{\text{com}} [\text{NO}_2]^2 [\text{F}_2]$$

**Incontro a 3 improbabile****1° stadio**

Specie molto reattiva



$$v_1 = k_1 [\text{NO}_2] [\text{F}_2]$$

**2° stadio**

$$v_2 = k_2 [\text{NO}_2] [\text{F}]$$

Tra i vari stadi ce n'è uno più lento degli altri che ne determina la velocità complessiva e viene chiamato stadio cineticamente determinante la velocità, per velocizzare la reazione complessiva bisogna agire su questo stadio velocizzandolo, la velocità complessiva avrà una dipendenza dalle concentrazioni che dipende dal primo stadio

Durante uno stadio elementare oltre alla formazione di nuovi legami si può anche avere la rottura di legami già esistenti nei reagenti, in questi casi rottura e formazione di legami avvengono simultaneamente questa situazione è chiamata complesso attivato o stato di transizione ed evolve successivamente verso i prodotti.

Non tutti gli urti sono buoni, dipendono anche da come geometricamente si urtano le molecole, solo gli urti attivi sono quelli che portano realmente alla reazione e sono solo una frazione degli urti totali, non tutti gli urti sono sufficientemente forti da poter raggiungere lo stato di transizione

C'è una dipendenza della velocità dalla temperatura e ritorna all'interno della costante per la quale vale l'equazione di Arrhenius  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$  dipende dalla frequenza degli urti

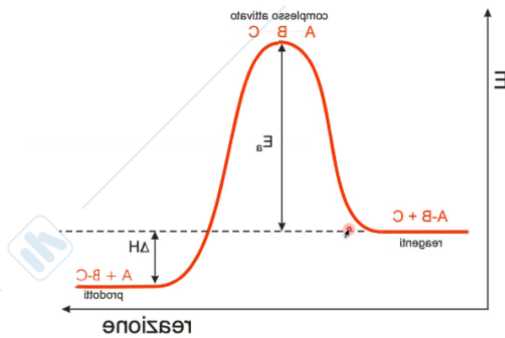
A è una costante con le stesse unità di misura di k e dipende sia dalla frequenza delle collisioni sia dalle limitazioni steriche alla formazione del complesso attivato.

$E_a$  è l'energia d'attivazione, l'energia necessaria affinché un urto sia efficace, i reagenti per arrivare ai prodotti devono "superare una barriera" se l'urto ha un'energia più bassa si fermano e tornano indietro, maggiore è l'energia d'attivazione maggiore è l'energia che viene richiesta

Più k è alta più la reazione è veloce

Maggiore è  $E_a$  minore è k maggiore è T maggiore è k  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$  si ha una retta con pendenza  $-\frac{E_a}{R}$

A parità di temperatura se raddoppio l'energia di attivazione la velocità di reazione cambia di interi ordini di grandezza



I CATALIZZATORI sostanze che fanno aumentare la velocità di una reazione e non appaiono né fra i reagenti né fra i prodotti, rendono possibile un diverso meccanismo con cui procede la reazione tra gli effetti ci sono la diminuzione dell'energia di attivazione.

La catalisi può avvenire in fase eterogenea, per esempio l'oro aiuta a far separare l'azoto e l'ossigeno dall'ossido di diazoto, cambia l'ordine di reazione rendendola più veloce, esiste anche la catalisi in fase omogenea.

Le reazioni a catena sono reazioni che vengono innescate, si generano specie attive, così attive che a loro volta dei radicali che innescano reazioni che danno altri radicali e così via, tipica reazione a catena: scissione nucleare. Le reazioni a catena avvengono quando vengono prodotte più specie reattive, radicali, di quante ne consumano, ad un certo punto la catena finisce quando si crea una reazione che consuma le specie reattive senza produrne