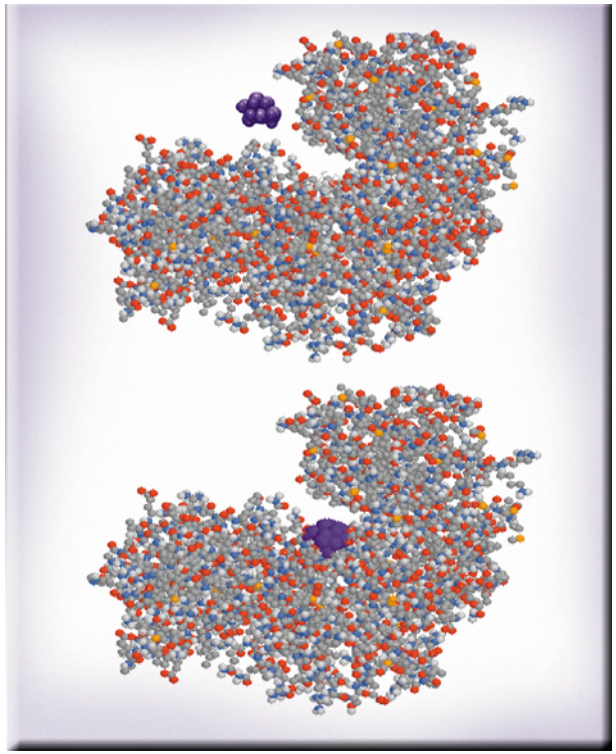


Cinetica chimica

Capitolo 13

Cinetica chimica

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).

$$A \longrightarrow B$$

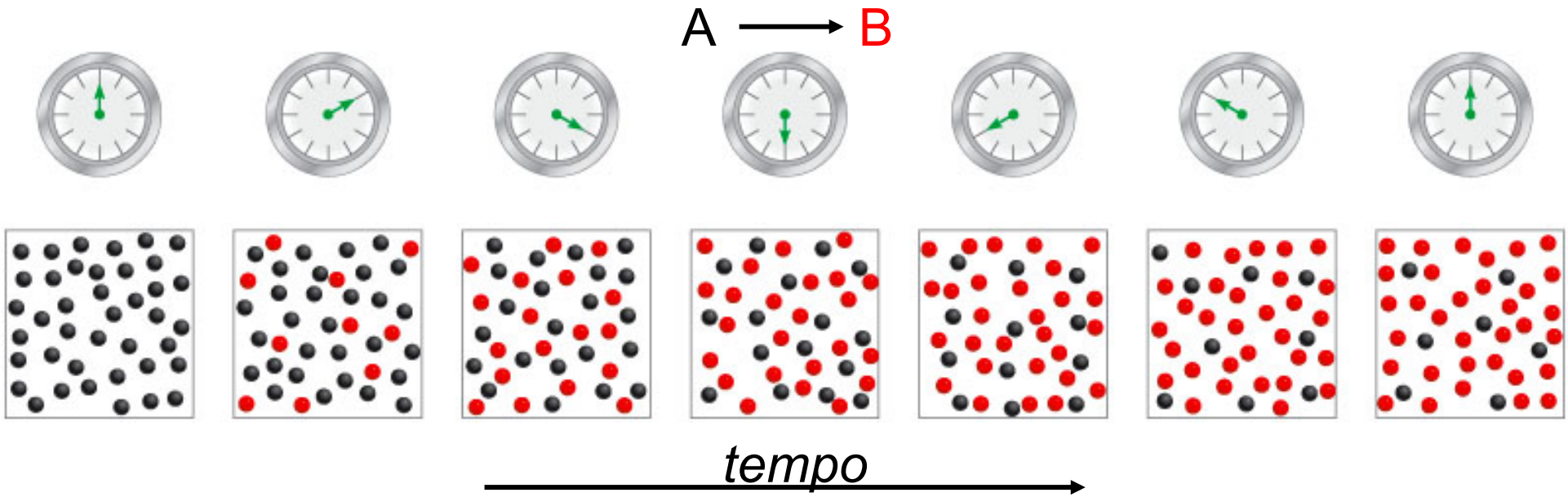
$$\text{velocità} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

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

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

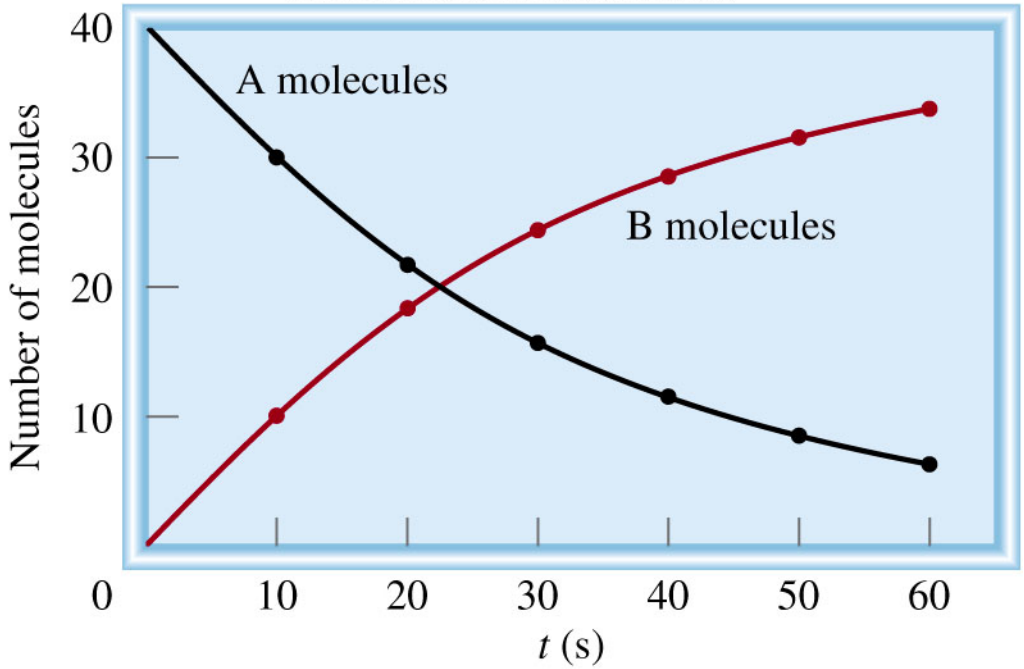
$\Delta[B]$ = variazione di concentrazione di B nel tempo Δt

Poiché [A] diminuisce nel tempo, $\Delta[A]$ è negativo.



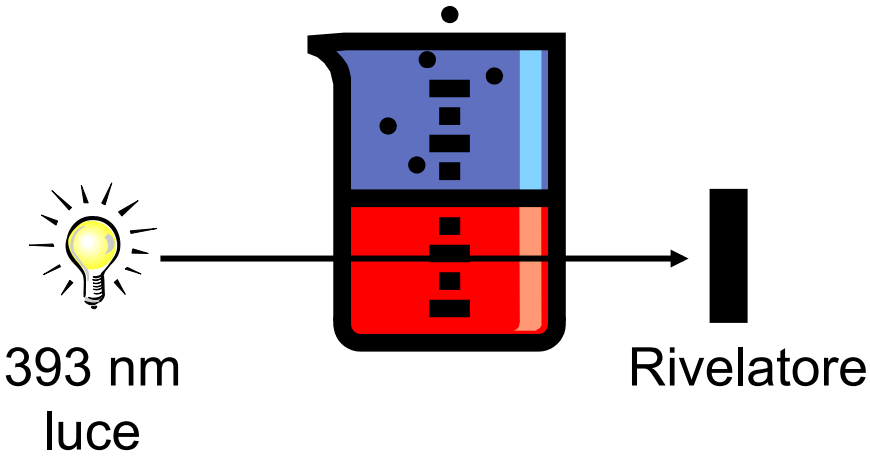
$$\text{velocità} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

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

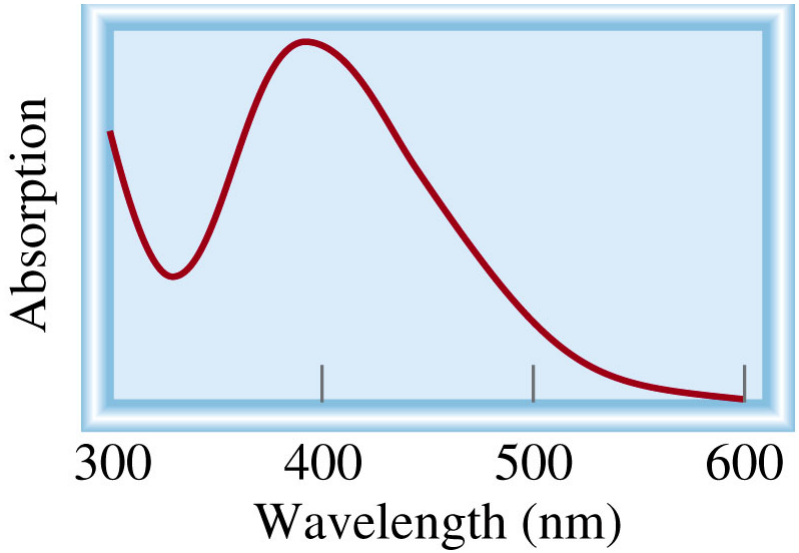


$$Br_2\ (aq) + HCOOH\ (aq) \longrightarrow 2Br^-\ (aq) + 2H^+\ (aq) + CO_2\ (g)$$

tempo →

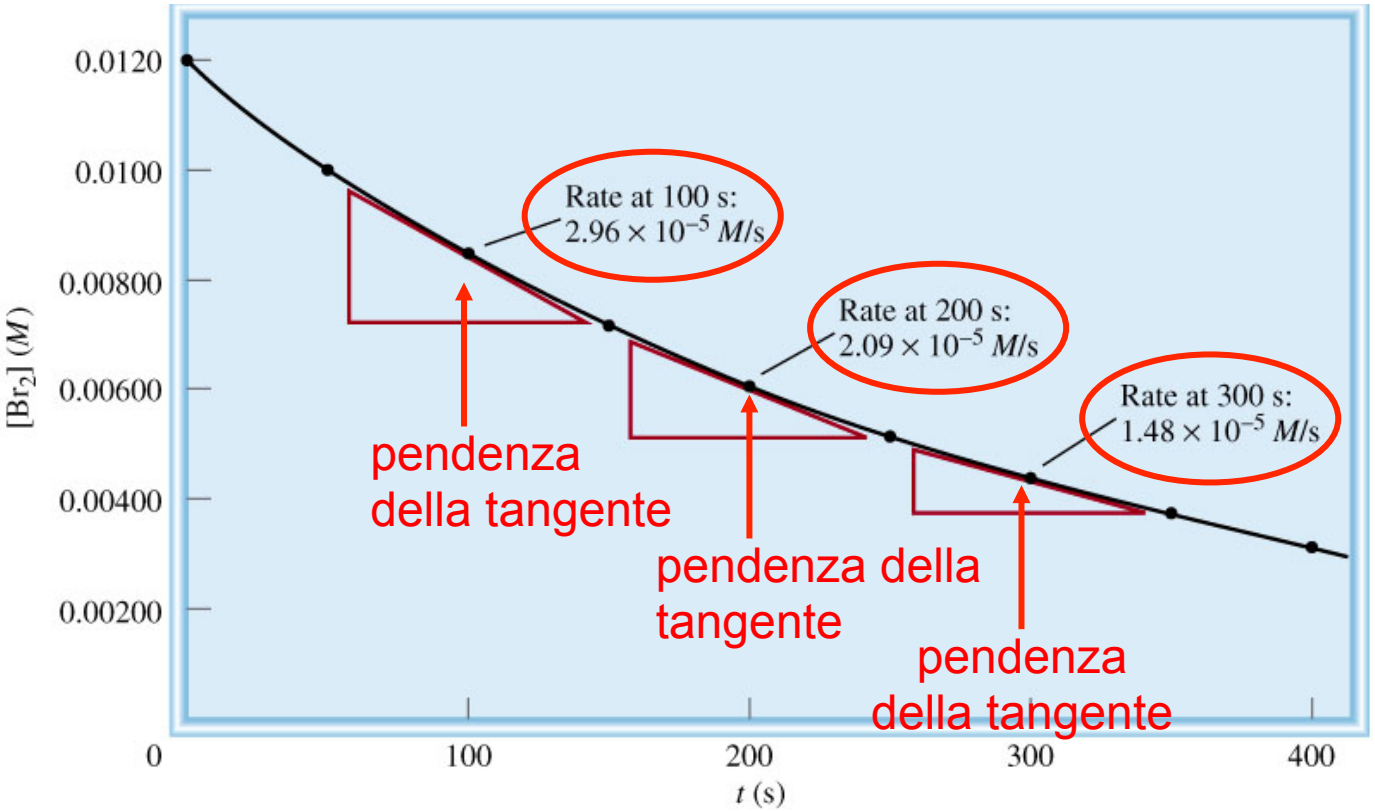


$\Delta[Br_2]\ \alpha\ \Delta$Assorbimento



$$Br_2\ (aq) + HCOOH\ (aq) \longrightarrow 2Br^-\ (aq) + 2H^+\ (aq) + CO_2\ (g)$$

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



$$\textbf{\textit{Velocità media}} = -\frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t} = -\frac{[Br_2]_{finale} - [Br_2]_{iniziale}}{t_{finale} - t_{iniziale}}$$

Velocità istantanea = velocità in un momento specifico nel 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)	$k = \frac{\text{rate}}{[Br_2]}$ (s^{-1})
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}

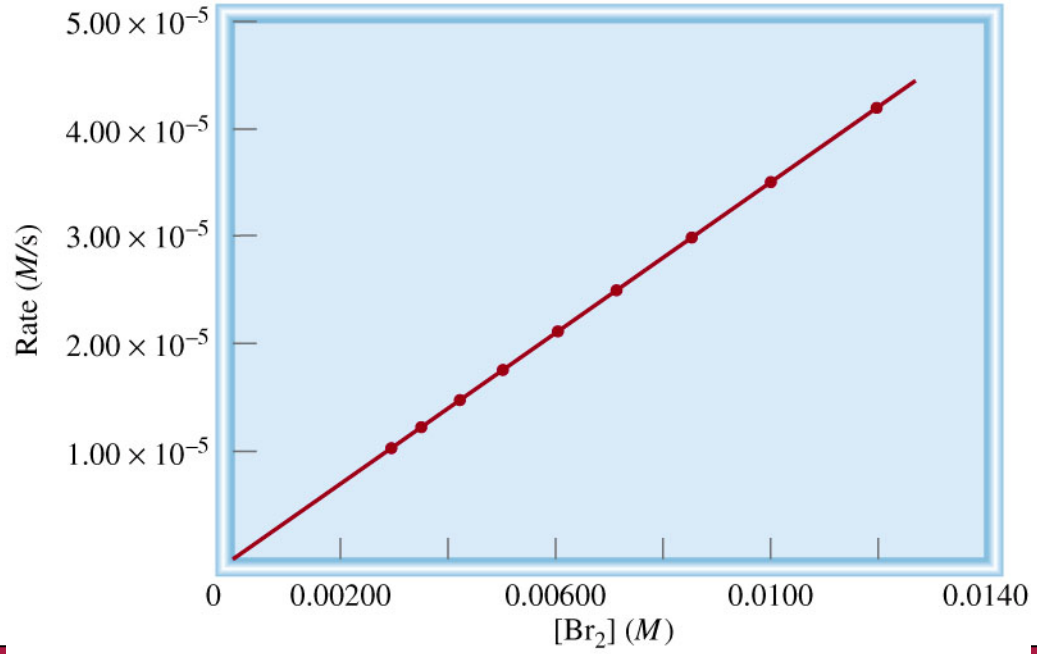
velocità α $[Br_2]$

velocità = k $[Br_2]$

$$k = \frac{\text{velocità}}{[Br_2]}$$

= ***costante cinetica***

= 3.50×10^{-3} s^{-1}



$$2H_2O_2\ (aq) \longrightarrow 2H_2O\ (l) + O_2\ (g)$$

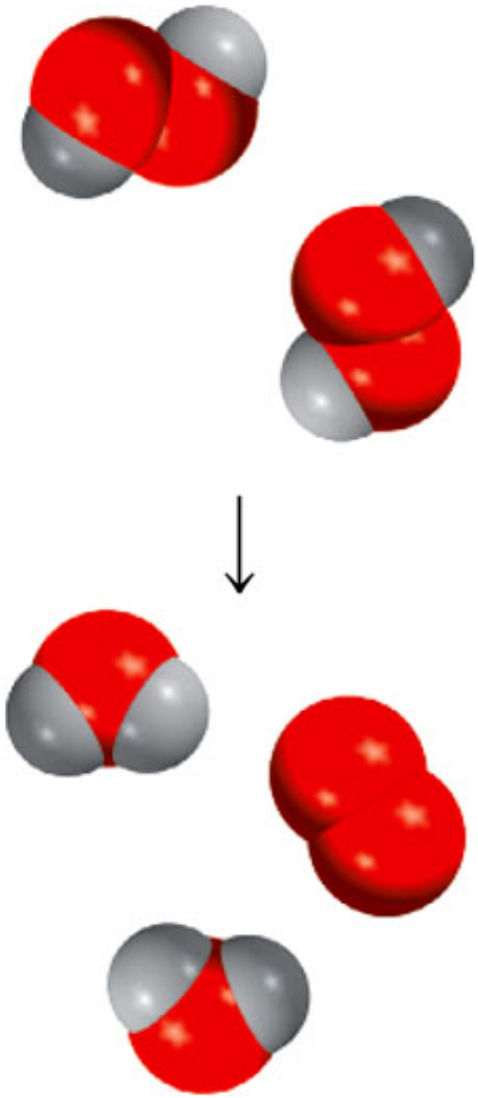
$$PV = nRT$$

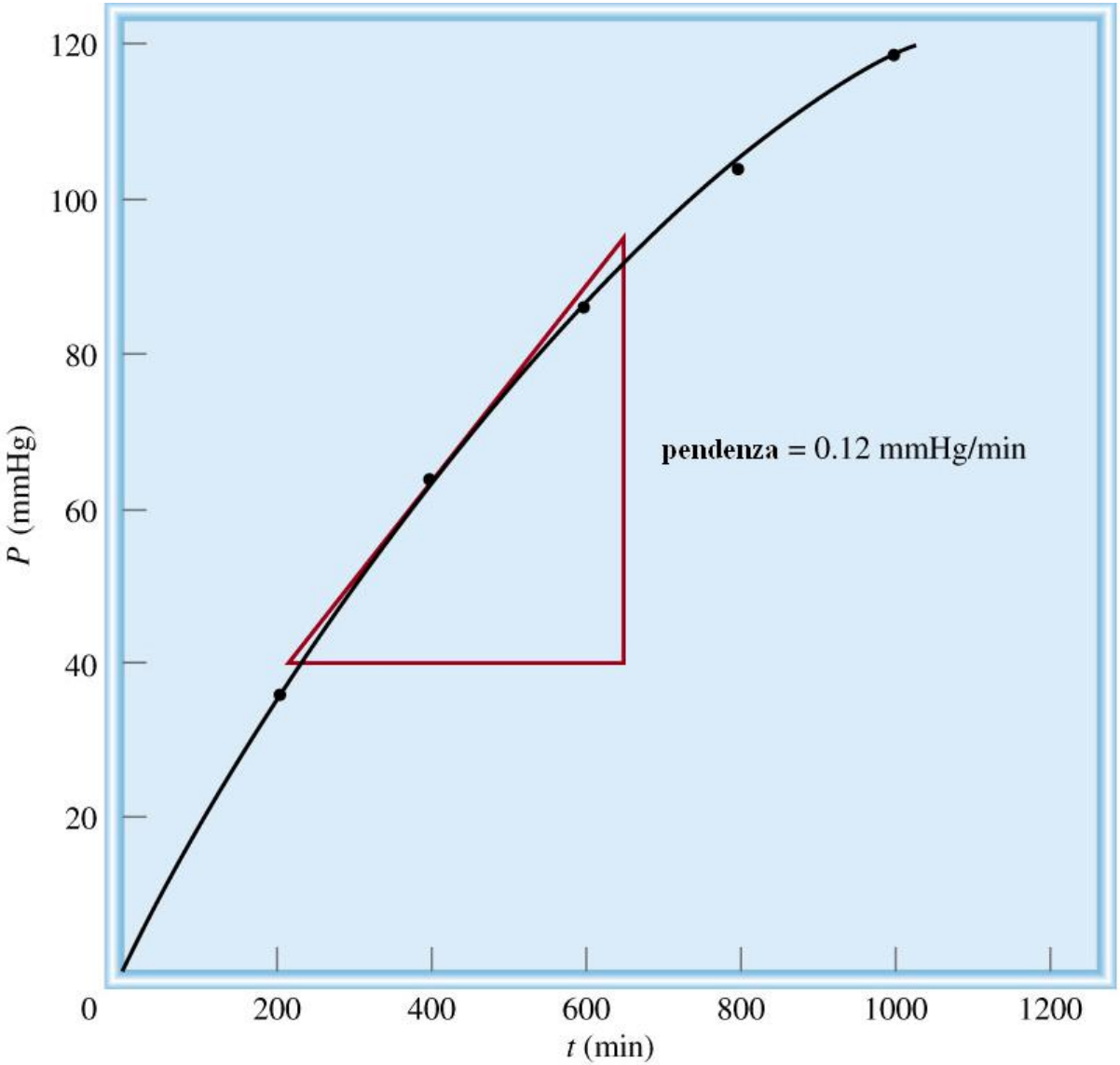
$$P = \frac{n}{V}RT = [O_2]RT$$

$$[O_2] = \frac{1}{RT}P$$

$$\text{velocità} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{RT}\frac{\Delta P}{\Delta t}$$

Misura di ΔP nel tempo





$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

Velocità di reazione e stechiometria

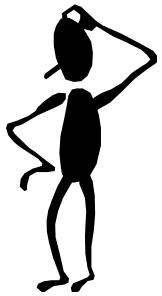
$$2A \longrightarrow B$$

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

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

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

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



Scrivi la espressione della velocità per la seguente reazione:

$$CH_4\ (g) + 2O_2\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g) + 2H_2O\ (g)$$

$$\text{velocità} = -\frac{\Delta[CH_4]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[CO_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

L'equazione cinetica

L'**equazione cinetica** esprime la relazione della velocità di reazione alla caostante cinetica e le concentrazioni dei reagenti elevate ad un acerta potenza.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$\text{Velocità} = k\,[A]^{x}[B]^{y}$$

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

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

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

$$F_2\,(g) + 2ClO_2\,(g) \longrightarrow 2FClO_2\,(g)$$

velocità = $k\,[F_2]^x[ClO_2]^y$

TABLE 13.2 Rate Data for the Reaction Between F_2 and ClO_2

$[F_2]$ (*M*)	$[ClO_2]$ (*M*)	Initial Rate (*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}

Raddoppia $[F_2]$ con $[ClO_2]$ costante

La velocità raddoppia

$x = 1$

Quadruplica $[ClO_2]$ con $[F_2]$ costante

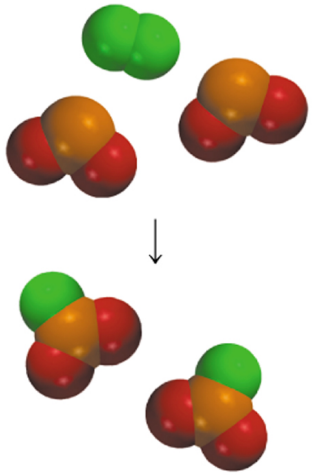
La velocità quadruplica

$y = 1$

Velocità = $k\,[F_2][ClO_2]$

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.



$$F_2\,(g) + 2ClO_2\,(g) \longrightarrow 2FClO_2\,(g)$$

$$\text{velocità} = k\,[F_2][ClO_2]^{1}$$

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

$S_2O_8^{2-}$ (*aq*) + $3I^-$ (*aq*) $\longrightarrow$ $2SO_4^{2-}$ (*aq*) + I_3^- (*aq*)

Esperimento	$[S_2O_8^{2-}]$	$[I^-]$	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}

velocità = $k\,[S_2O_8^{2-}]^x[I^-]^y$

$y = 1$

$x = 1$

velocità = $k\,[S_2O_8^{2-}][I^-]$

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

Raddoppi $[S_2O_8^{2-}]$, la velocità raddoppia (esperimento 2 & 3)

$$k = \frac{\text{velocità}}{[S_2O_8^{2-}][I^-]} = \frac{2.2 \times 10^{-4}\ M/\text{s}}{(0.08\ M)(0.034\ M)} = 0.08/M\cdot\text{s}$$

Reazioni del primo ordine

$$A \longrightarrow \text{prodotto} \qquad \text{velocità} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \qquad \text{velocità} = k\,[A]$$

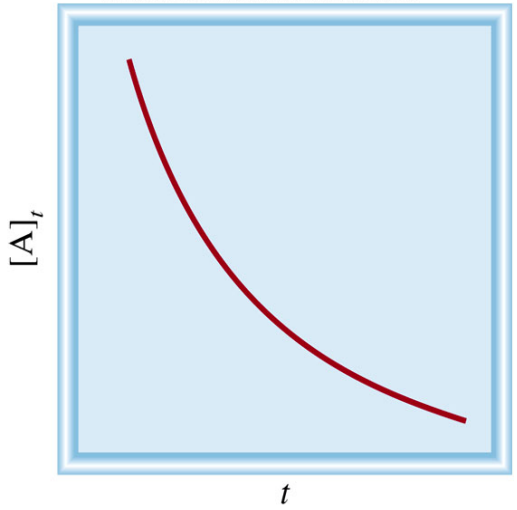
$$k = \frac{\text{velocità}}{[A]} = \frac{M/s}{M} = 1/s \text{ o } s^{-1}$$

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

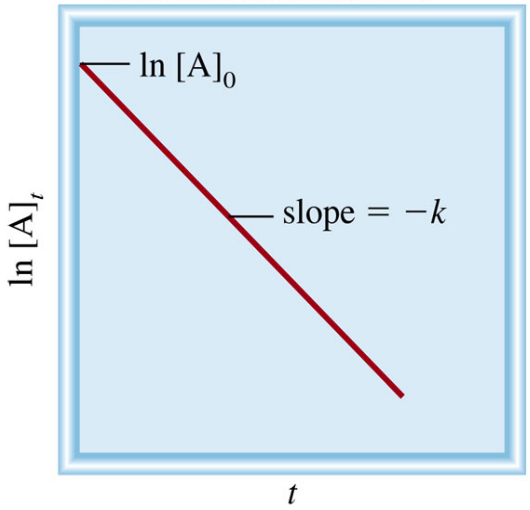
[A] concentrazione di A al tempo t

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

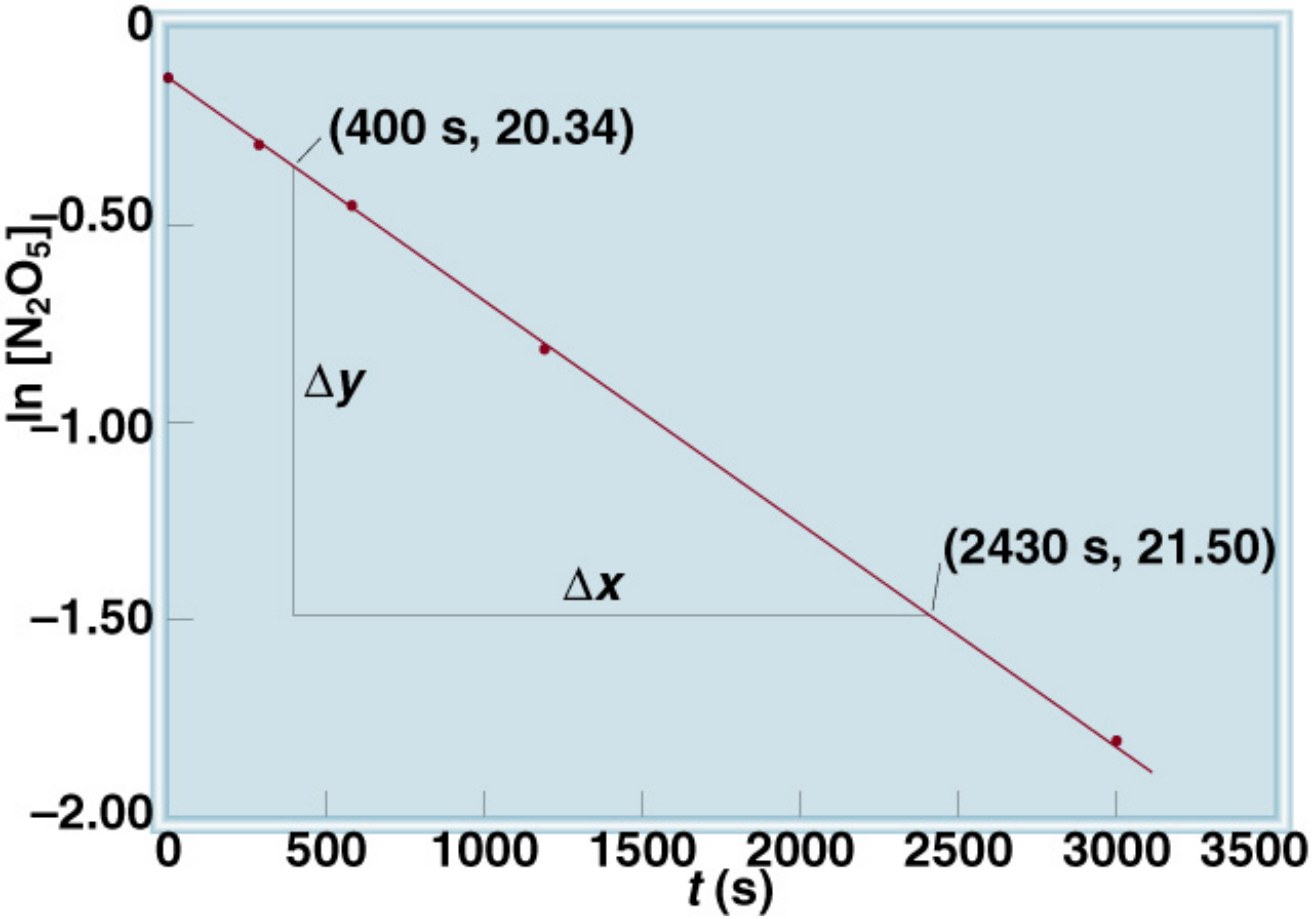
$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

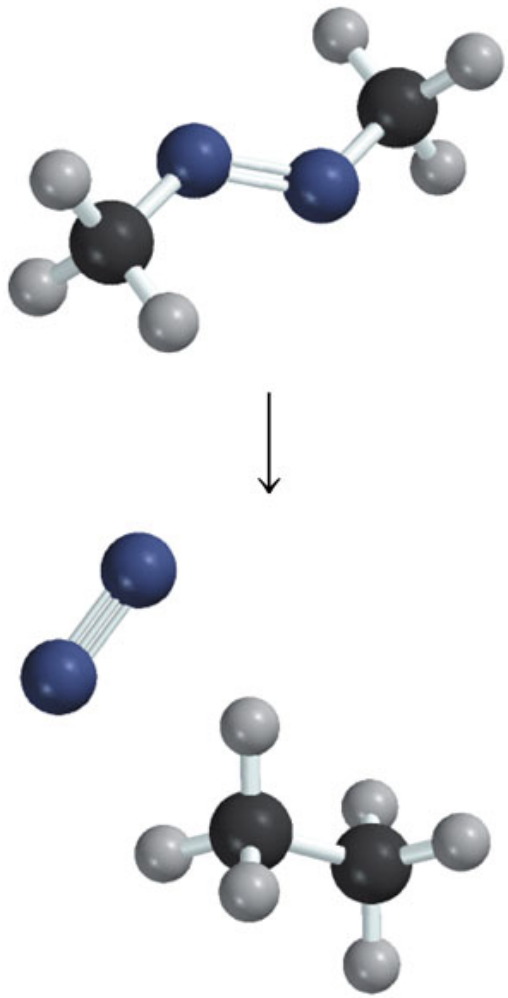


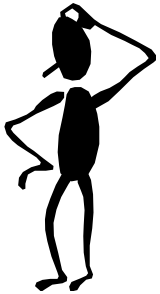
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$



$$2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2\,(g) + O_2\,(g)$$







La reazione 2A $\longrightarrow$ B e del primo ordine in A con costante cinetica di $2.8 \times 10^{-2}\ s^{-1}$ at 80^0C. Quanto ci vorrà perché A diminuisca da 0.88 *M* a 0.14 *M* ?

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

$[A]_0 = 0.88\ M$

$[A] = 0.14\ M$

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

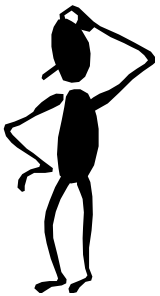
$$t = \frac{\ln[A]_0 - \ln[A]}{k} = \frac{\ln \frac{[A]_0}{[A]}}{k} = \frac{\ln \frac{0.88\ \cancel{M}}{0.14\ \cancel{M}}}{2.8 \times 10^{-2}\ s^{-1}} = 66\ s$$

Reazioni del primo ordine

Il ***tempo di dimezzamento***, $t_{½}$, è il tempo richiesto perché la concentrazione di un reagente diminuisca alla metà della concentrazione iniziale.

$$t_{½} = t \text{ quando } [A] = [A]_0/2$$

$$t_{½} = \frac{\ln \dfrac{\cancel{[A]_0}}{\cancel{[A]_0}/2}}{k} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$



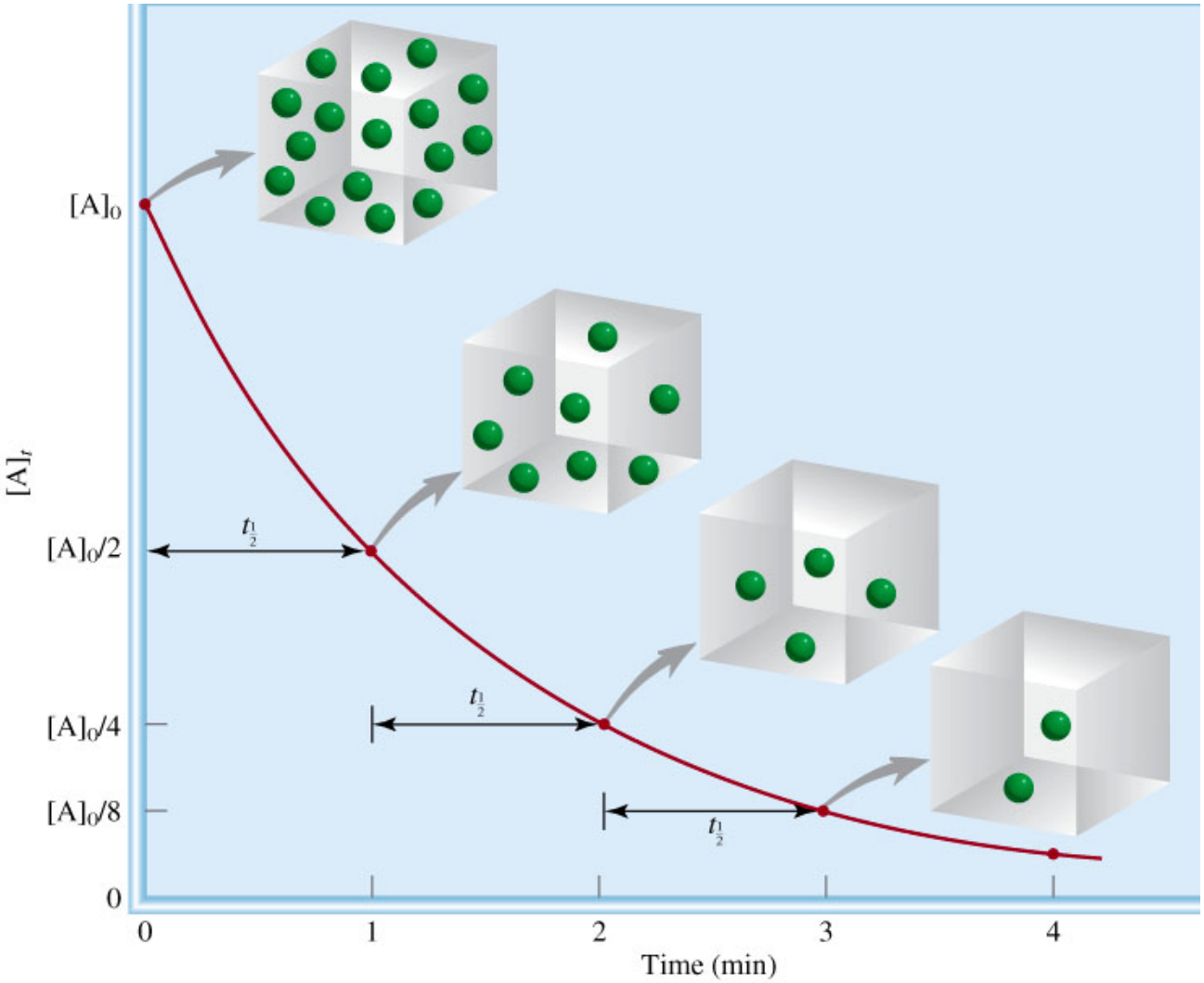
Qual è il tempo di dimezzamento di N_2O_5 se si decompone con una costante cinetica di $5.7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$?

$$t_{½} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{5.7 \times 10^{-4}\ s^{-1}} = 1200\ s = 20 \text{ minuti}$$

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

Dimensione di k (s^{-1})

Reazione del primo ordine



$$A \longrightarrow \text{prodotti}$$

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

Reazione del secondo ordine

$A \longrightarrow$ prodotto velocità $= -\dfrac{\Delta[A]}{\Delta t}$ velocità $= k\,[A]^2$

$$k = \frac{\text{velocità}}{[A]^2} = \frac{M/s}{M^2} = 1/M{\bullet}s \qquad -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k\,[A]^2$$

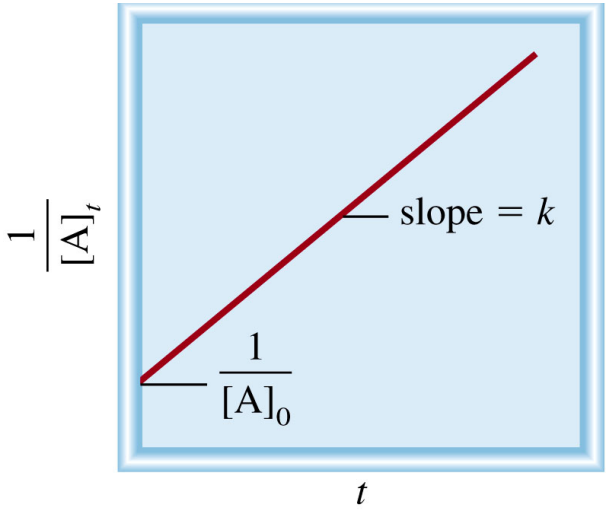
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

[A] concentrazione di A al tempo t

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

$t_{½} = t$ quando $[A] = [A]_0/2$

$$t_{½} = \frac{1}{k[A]_0}$$



Reazioni di ordine zero

$A \longrightarrow$ prodotto

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

$$\text{velocità} = k\,[A]^0 = k$$

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

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

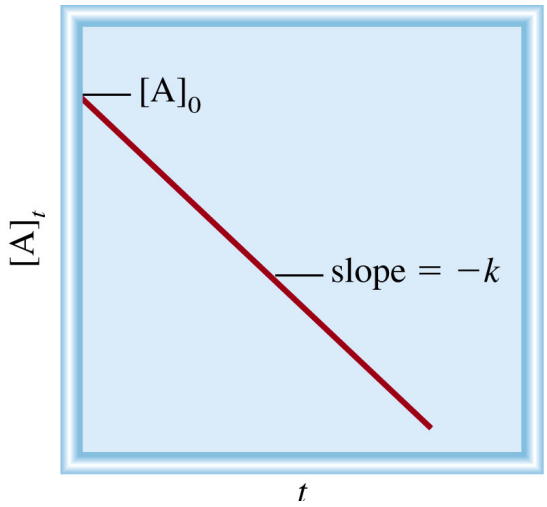
$$[A] = [A]_0 - kt$$

[A] concentrazione di A al tempo t

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

$t_{½} = t$ quando $[A] = [A]_0/2$

$$t_{½} = \frac{[A]_0}{2k}$$

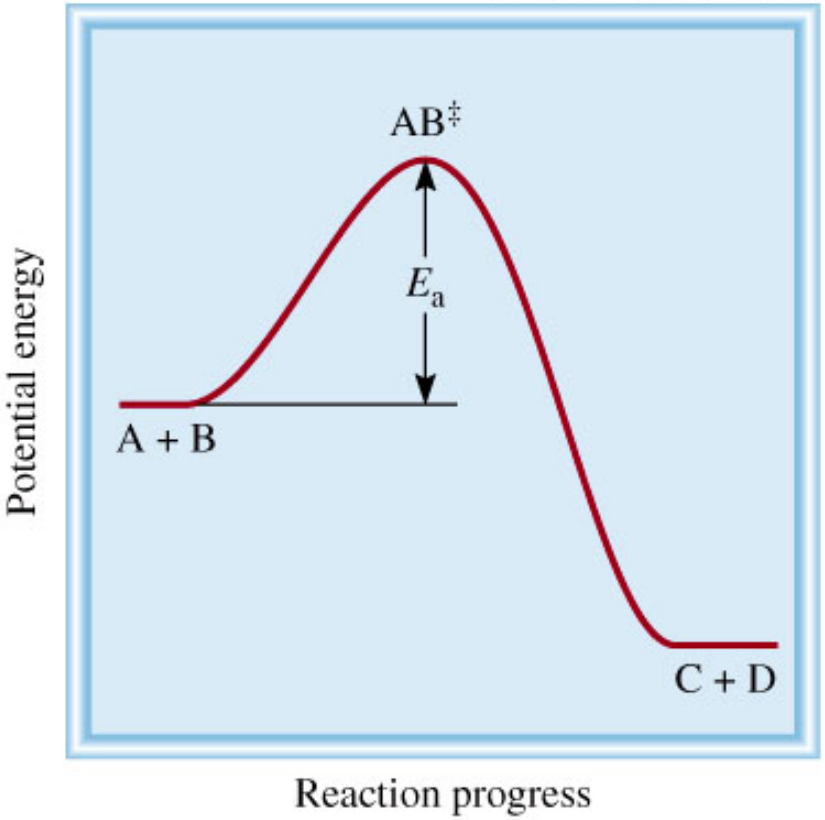


Riassunto delle cinetiche di reazioni di ordine zero, di primo e di secondo ordine

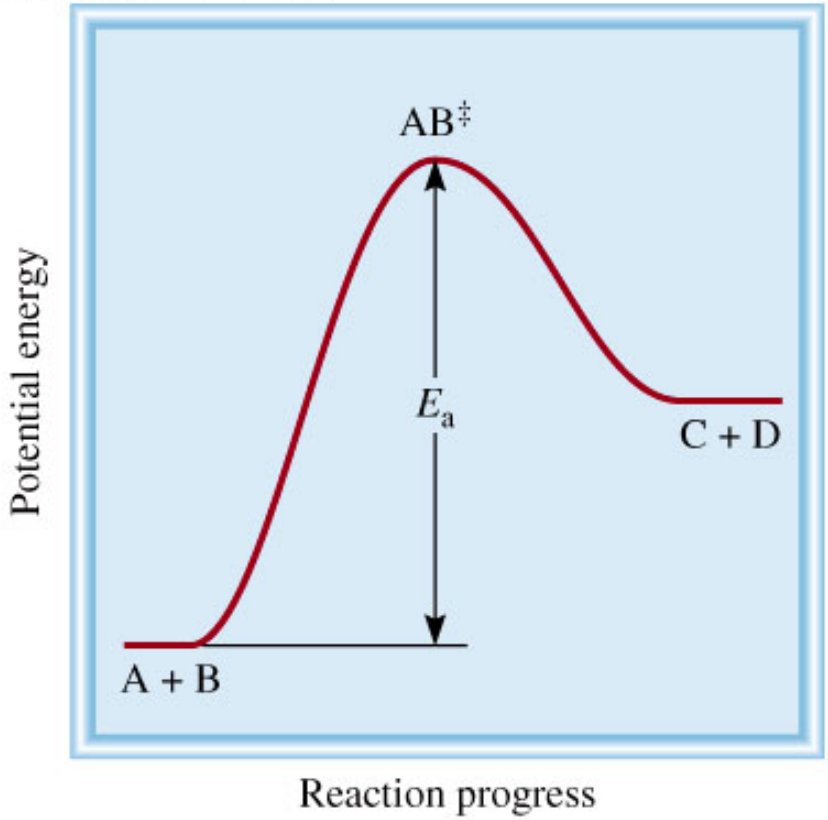
Ordine	Equazione cinetica	Equazione concentrazione-tempo	Emivita
0	rate = k	$[A] = [A]_0 - kt$	$t_{½} = \frac{[A]_0}{2k}$
1	rate = $k\,[A]$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$t_{½} = \frac{\ln 2}{k}$
2	rate = $k\,[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$t_{½} = \frac{1}{k[A]_0}$

$$A + B \longrightarrow AB^{\ddagger} \longrightarrow C + D$$

Reazione esotermica

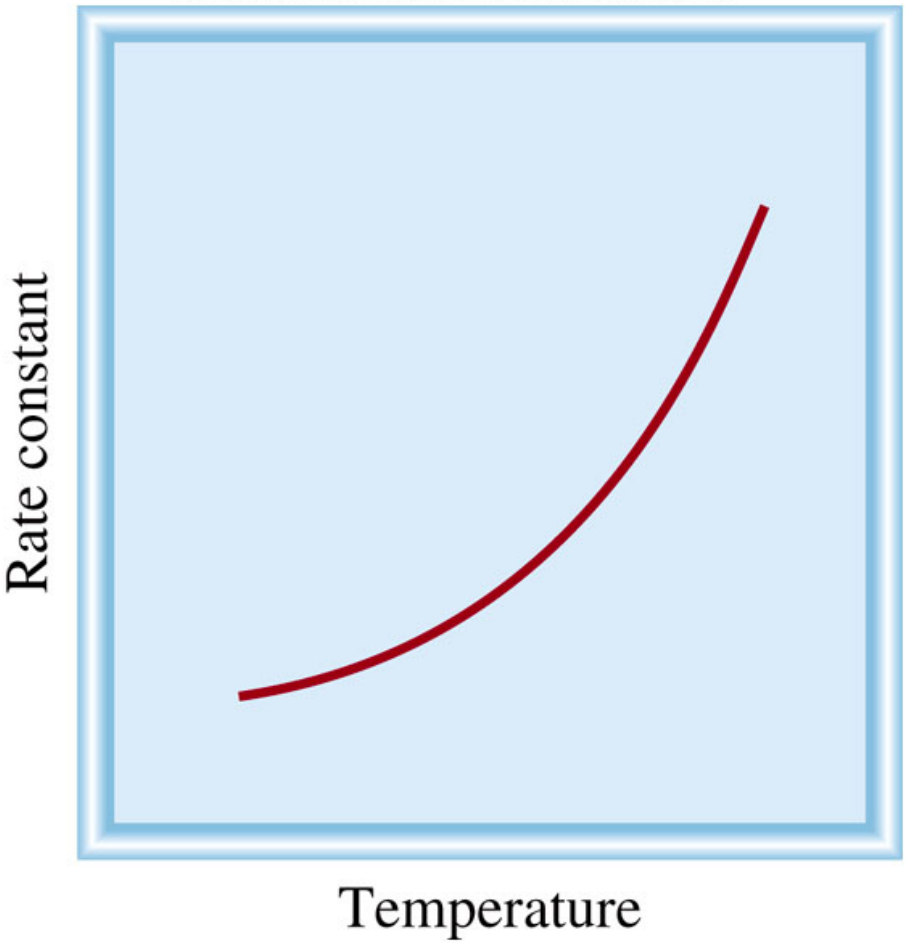


Reazione endotermica



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

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)

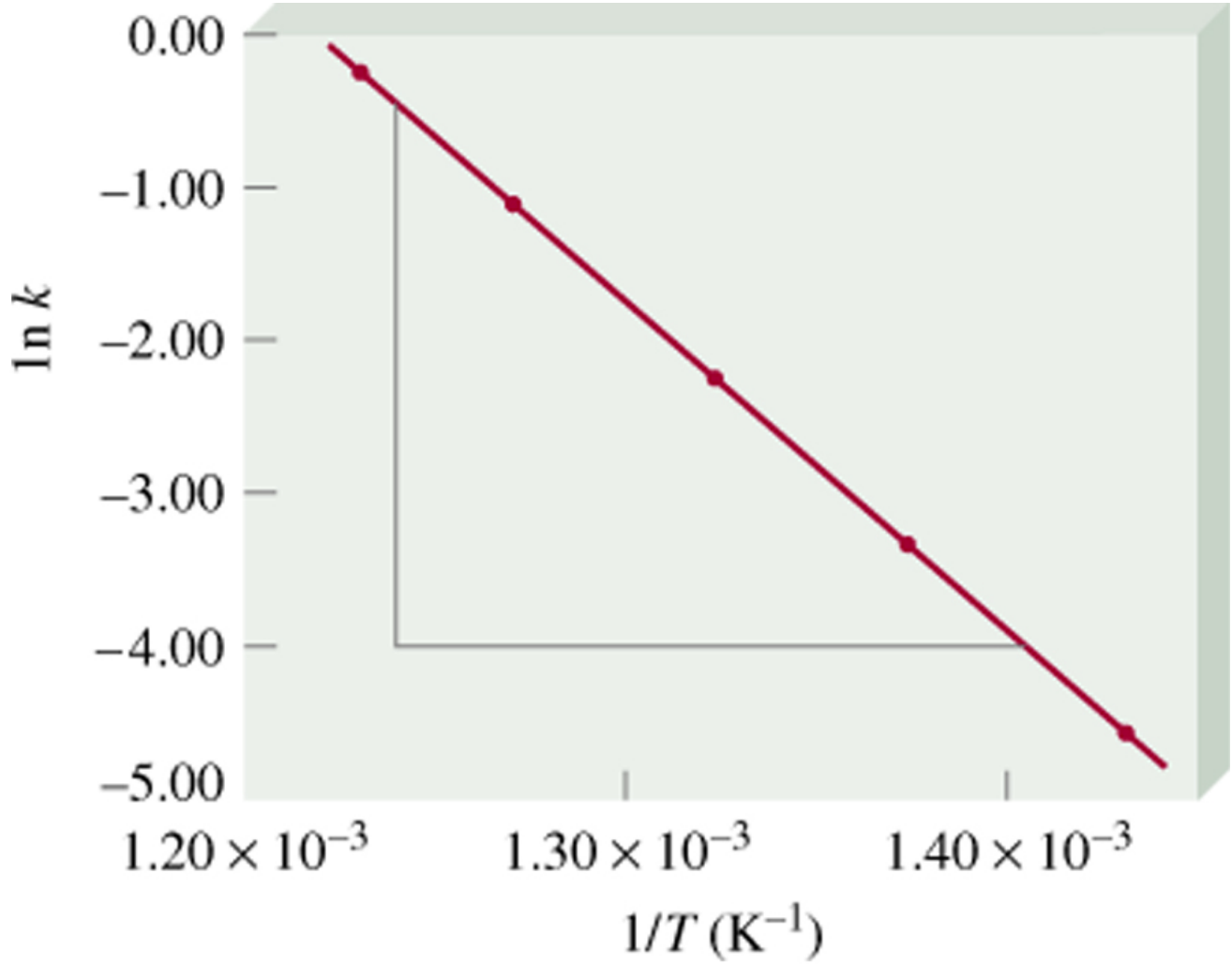
R è la costante dei gas (8.314 J/K•mol)

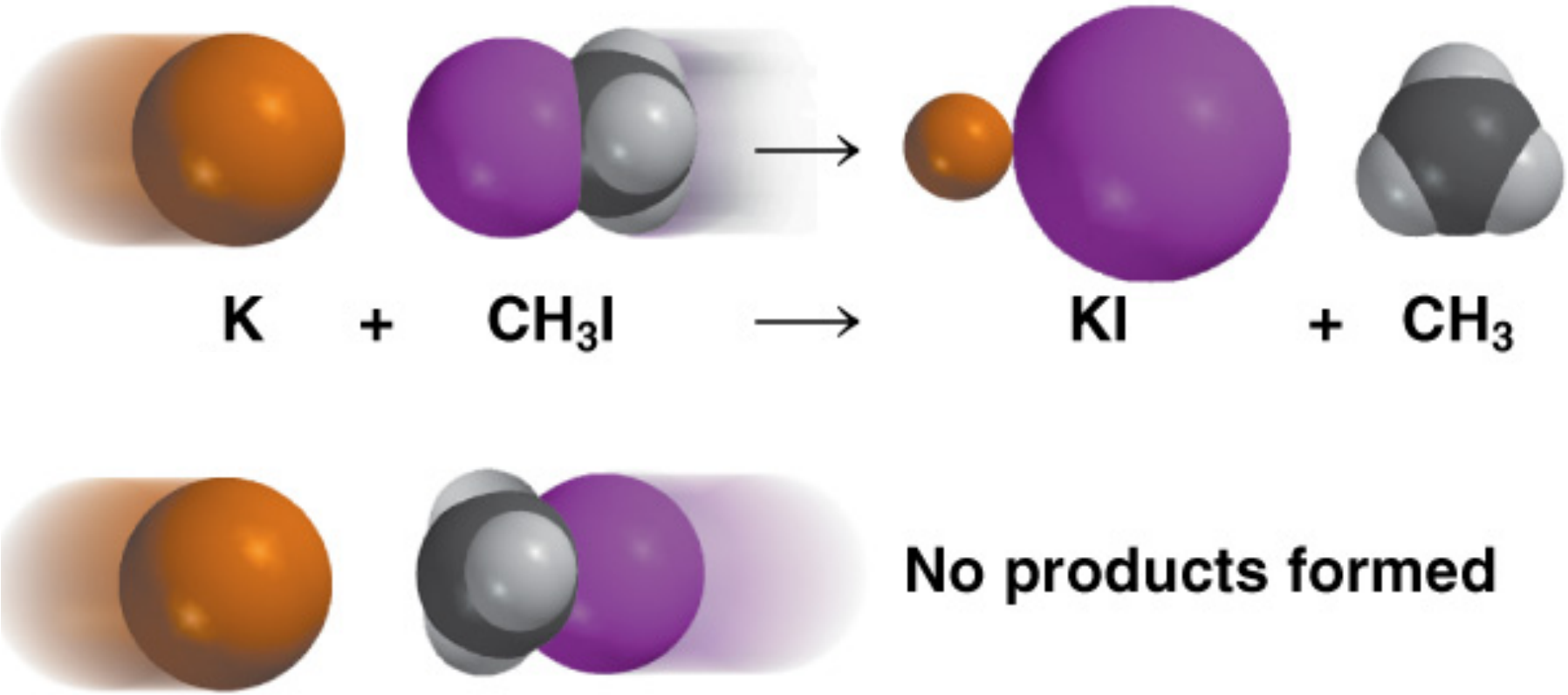
T è la temperatura assoluta

A è il fattore di frequenza

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

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




K + CH3I → KI + CH3
No products formed

Meccanismi di reazione

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

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

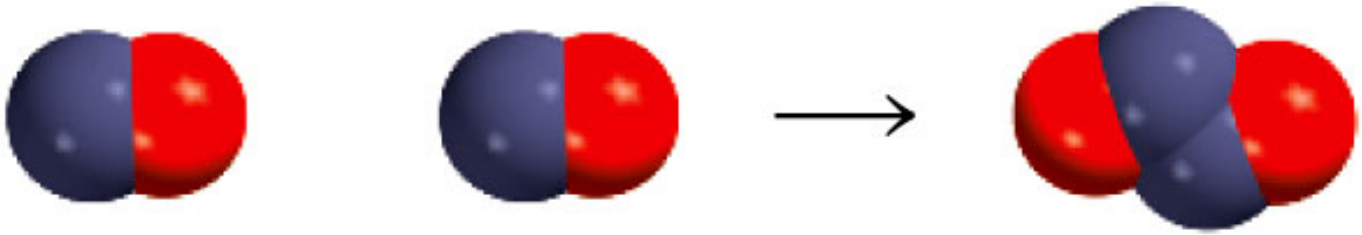
$$2NO\ (g) + O_2\ (g) \longrightarrow 2NO_2\ (g)$$

Durante la reazione si osserva N_2O_2!

Stadio elementare:	$NO + NO \longrightarrow \cancel{N_2O_2}$	
+ Stadio elementare:	$\cancel{N_2O_2} + O_2 \longrightarrow 2NO_2$	
Reazione globale:	$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$	

$$2NO\ (g) + O_2\ (g) \longrightarrow 2NO_2\ (g)$$

$$2NO(g) \longrightarrow N_2O_2(g)$$



$$N_2O_2(g) \quad O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

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.

Stadio elementare:	$NO + NO \longrightarrow N_2O_2$	
+ Stadio elementare:	$N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2NO_2$	
Reazione globale:	$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$	

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 termolecolare*** – stadio elementare con 3 molecole

Equazioni cinetiche e stadi elementari

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

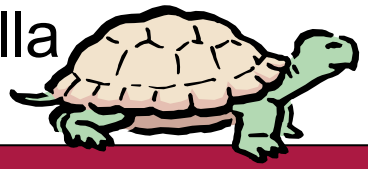
Reazione bimolecolare $A + B \longrightarrow$ prodotti velocità = k [A][B]

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

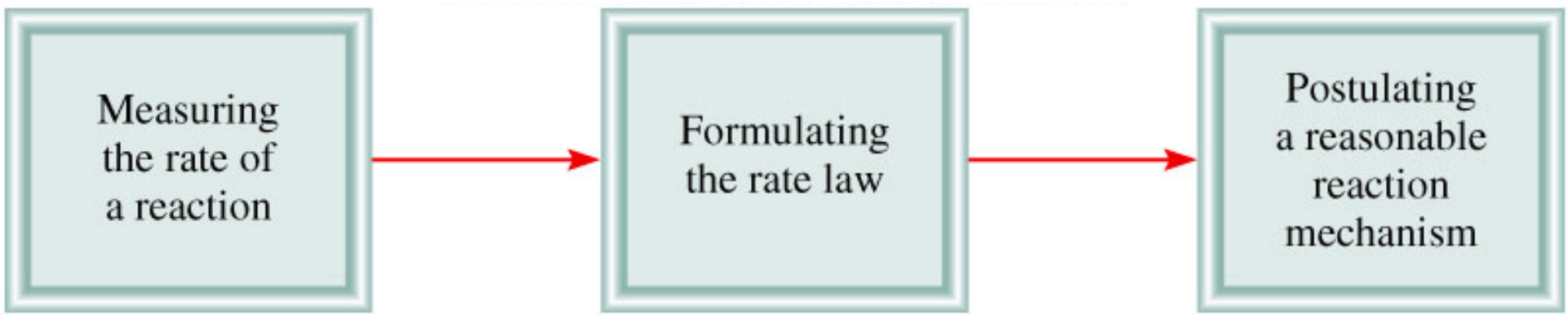
Scrivere meccanismi di reazione plausibili:

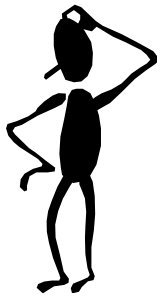
- La somma degli stadi elementari **deve** dare l'equazione globale bilanciata della reazione.
- Lo stadio che determina la velocità di reazione deve prevedere l'equazione cinetica determinata sperimentalmente.

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



Sequenza degli stadi nello studio del meccanismo di reazione





L'equazione cinetica sperimentale per la reazione fra NO_2 e CO per dare NO e CO_2 è velocità = $k[NO_2]^2$. La reazione si pensa che avvenga in due stadi:

Stadio 1: $\cancel{NO_2} + NO_2 \longrightarrow NO + \cancel{NO_3}$

Stadio 2: $\cancel{NO_3} + CO \longrightarrow \cancel{NO_2} + CO_2$

Qual è l'equazione della reazione globale?

$$NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2$$

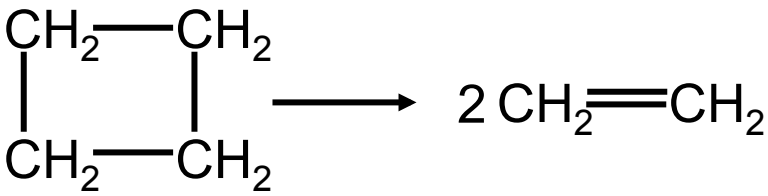
Qual è l'intermedio?

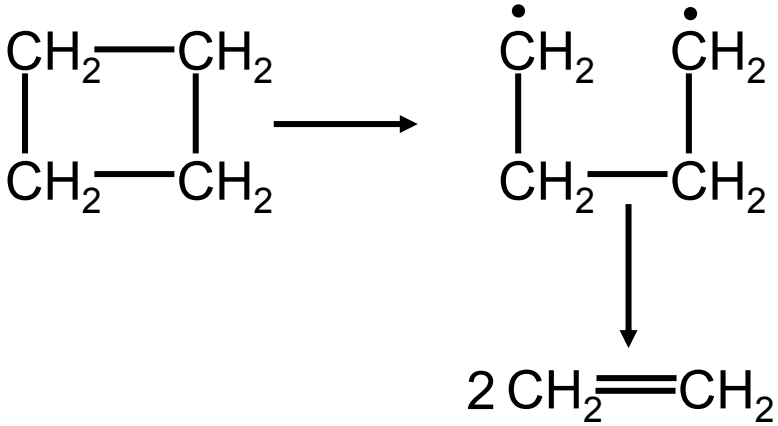
$$NO_3$$

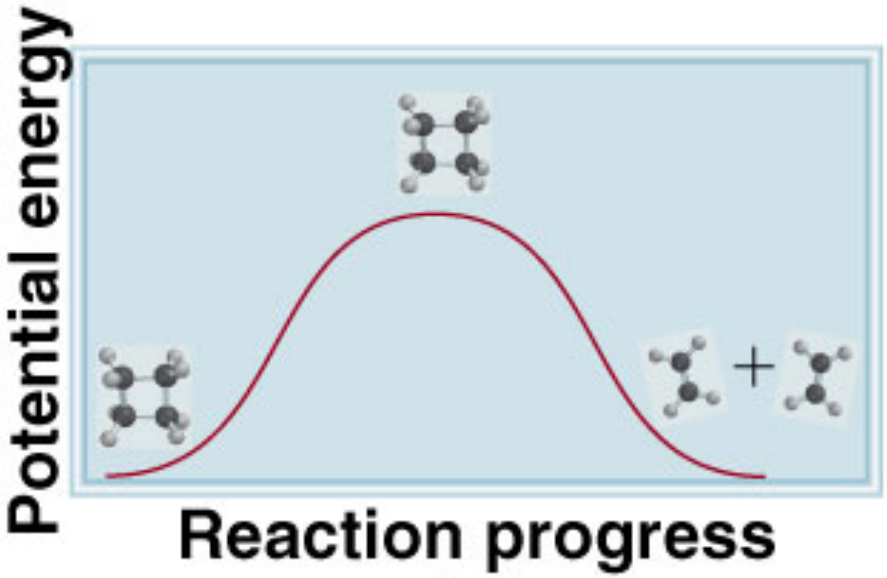
Cosa puoi dire degli stadi relativi agli stadi 1 e 2?

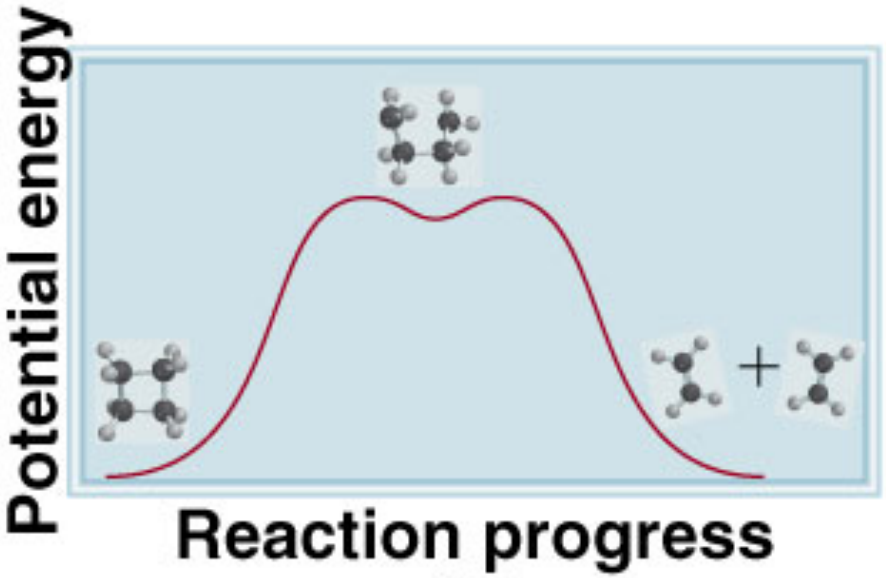
velocità = $k[NO_2]^2$ è l'equazione cinetica per lo stadio 1 così che lo stadio 1 deve essere più lento dello stadio 2

La chimica all' opera: Femtochimica





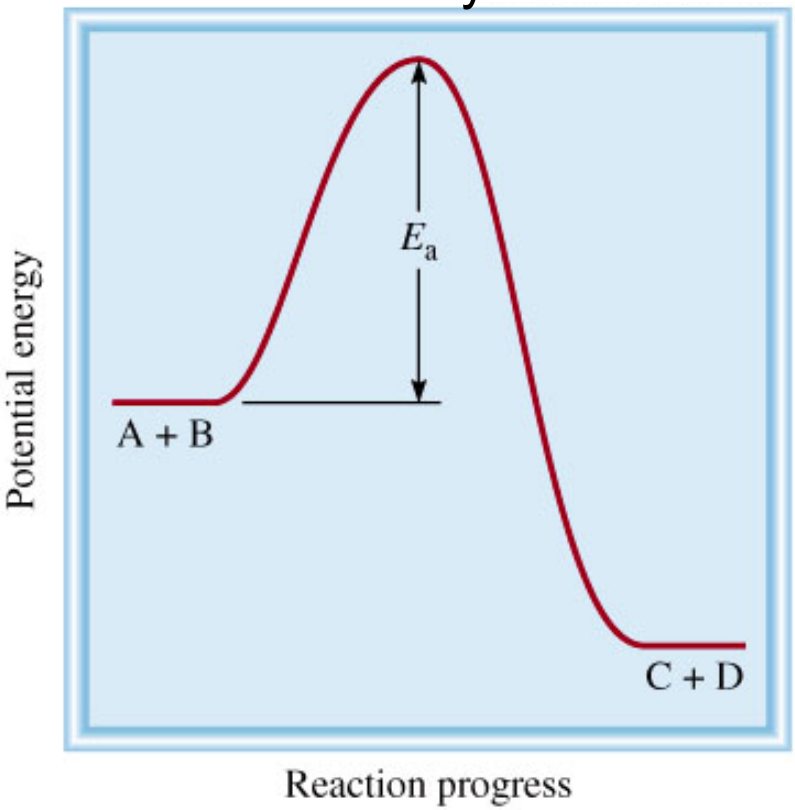




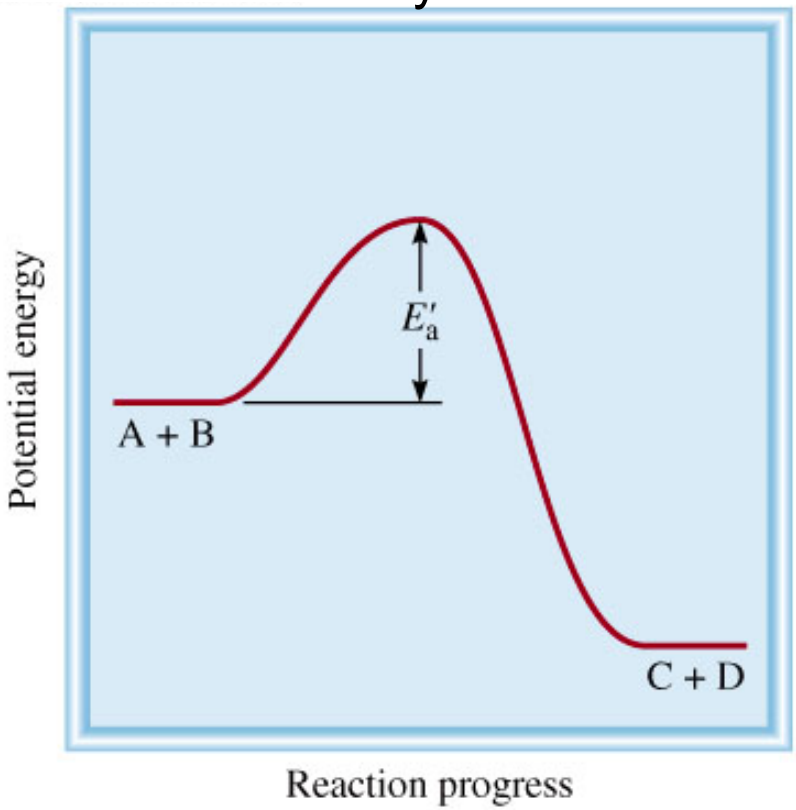
Un ***catalizzatore*** è una sostanza che aumenta la velocità di una reazione chimica senza consumarsi.

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

Uncatalyzed



Catalyzed



$$\text{velocità}_{\text{catalizzata}} > \text{velocità}_{\text{non catalizzata}}$$

$$E_a' < E_a$$

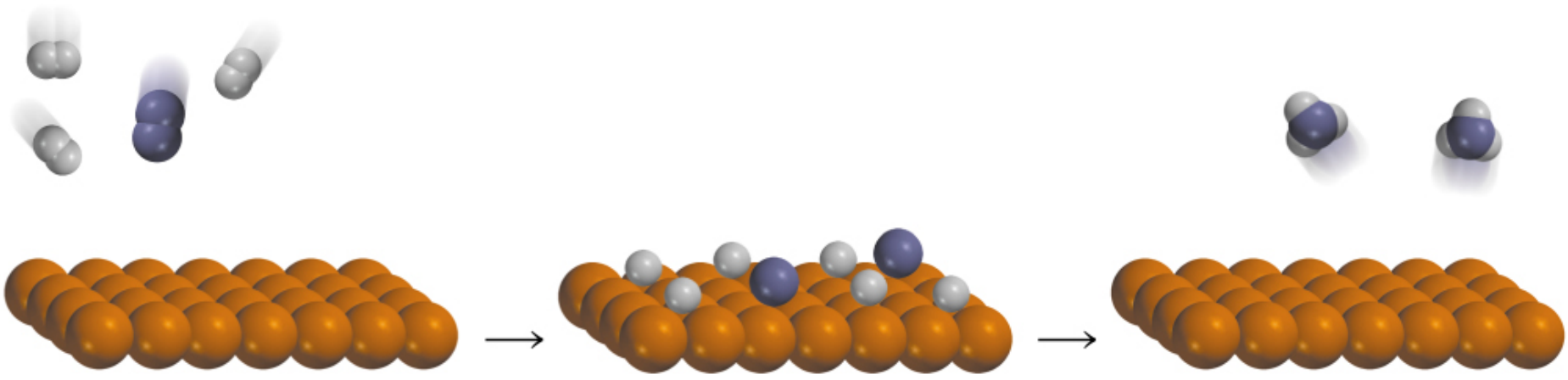
Nella ***catalisi eterogenea***, I reagenti e I catalizzatori sono in fasi diverse.

- 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

Processo Haber



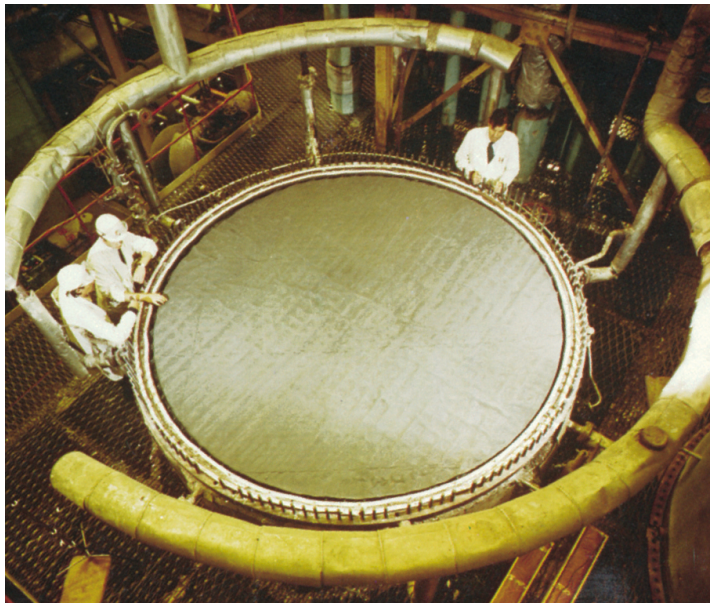
$$N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \xrightarrow[\text{catalizzatore}]{Fe/Al_2O_3/K_2O} 2NH_3\,(g)$$

Ostwald Process

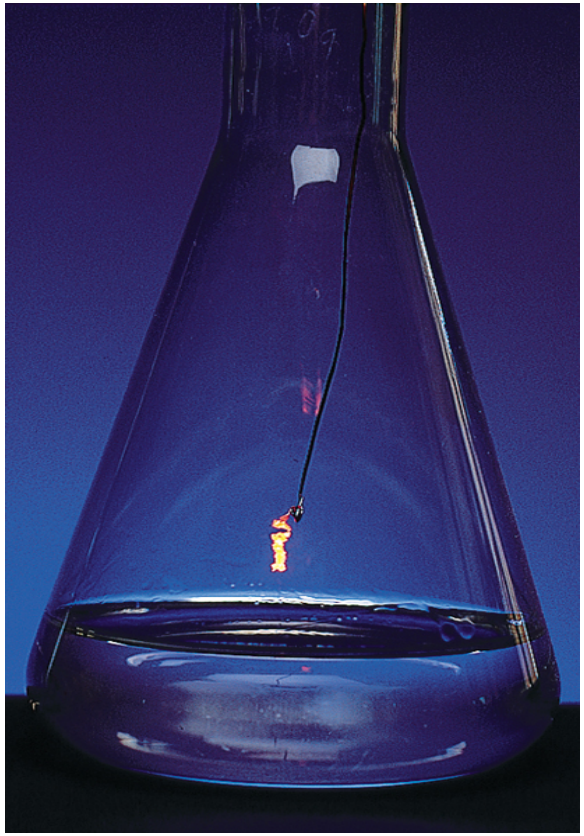
$$4NH_3\,(g) + 5O_2\,(g) \xrightarrow{\text{Pt catalizzatore}} 4NO\,(g) + 6H_2O\,(g)$$

$$2NO\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2NO_2\,(g)$$

$$2NO_2\,(g) + H_2O\,(l) \longrightarrow HNO_2\,(aq) + HNO_3\,(aq)$$

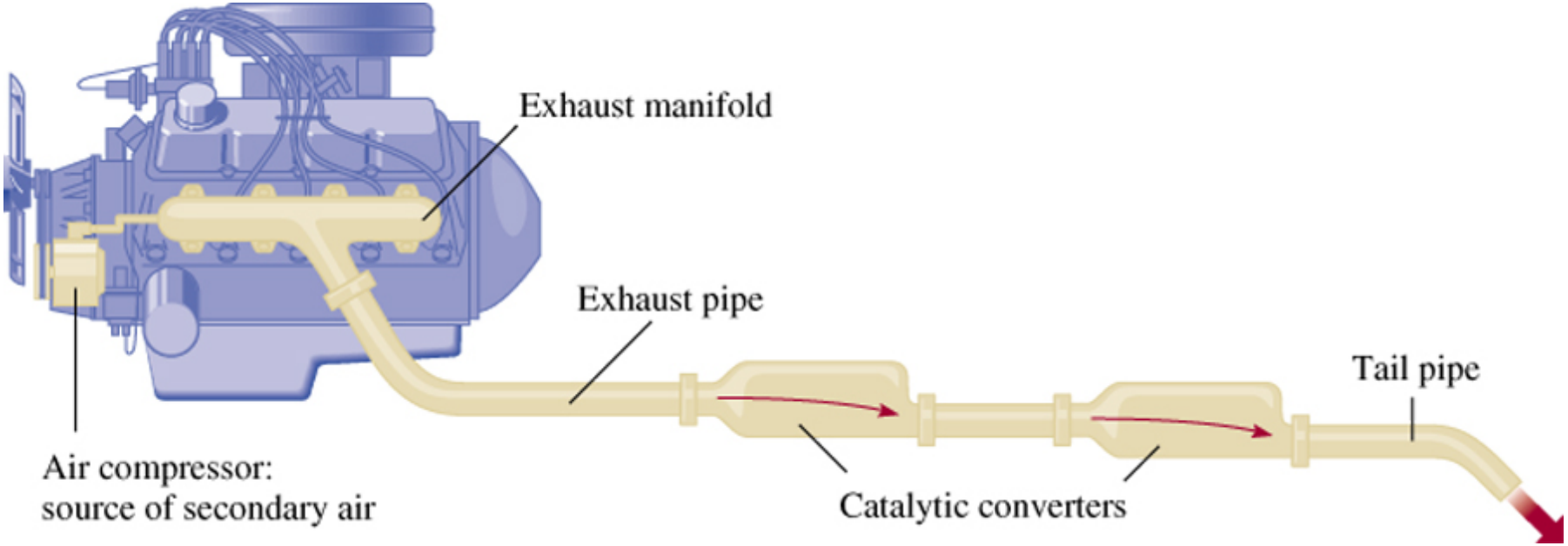


Catalizzatore Pt-Rh
nel processo Ostwald

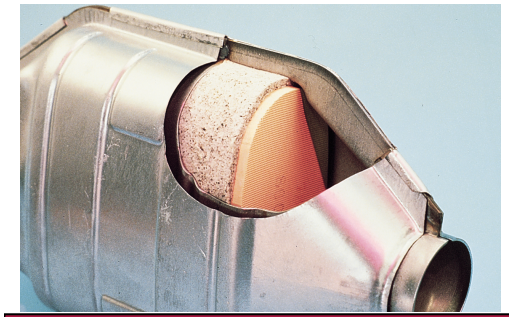


Filo di Pt esposto ad una soluzione di NH_3

Convertitore Catalitico

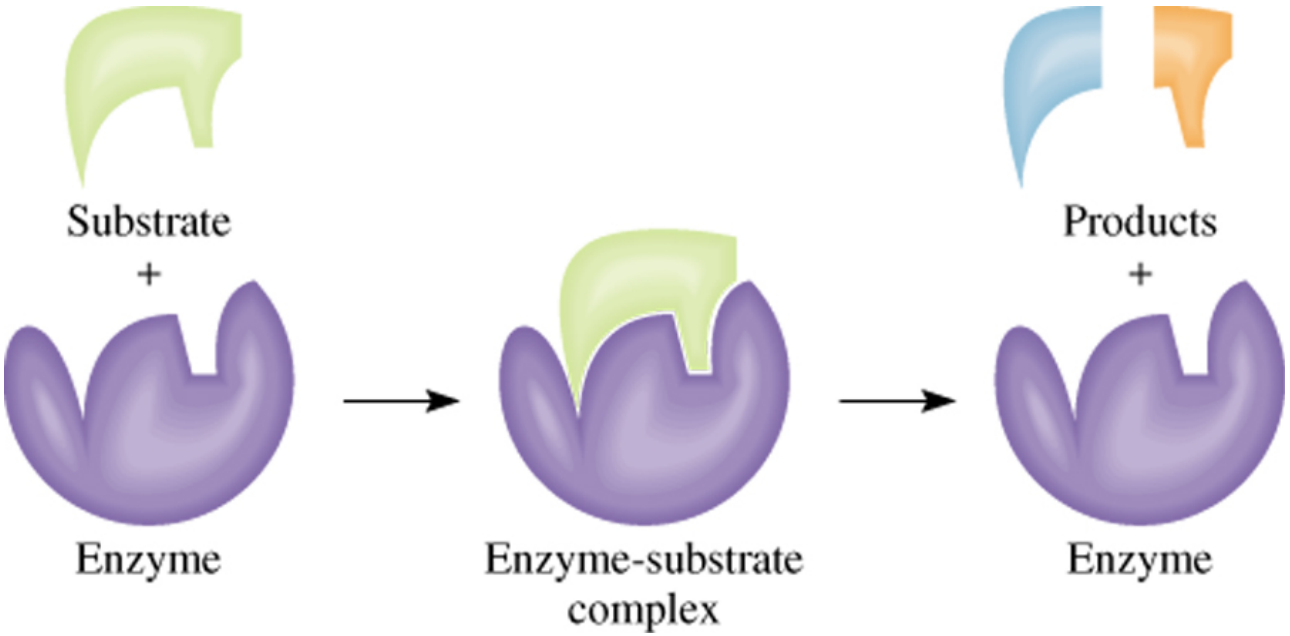


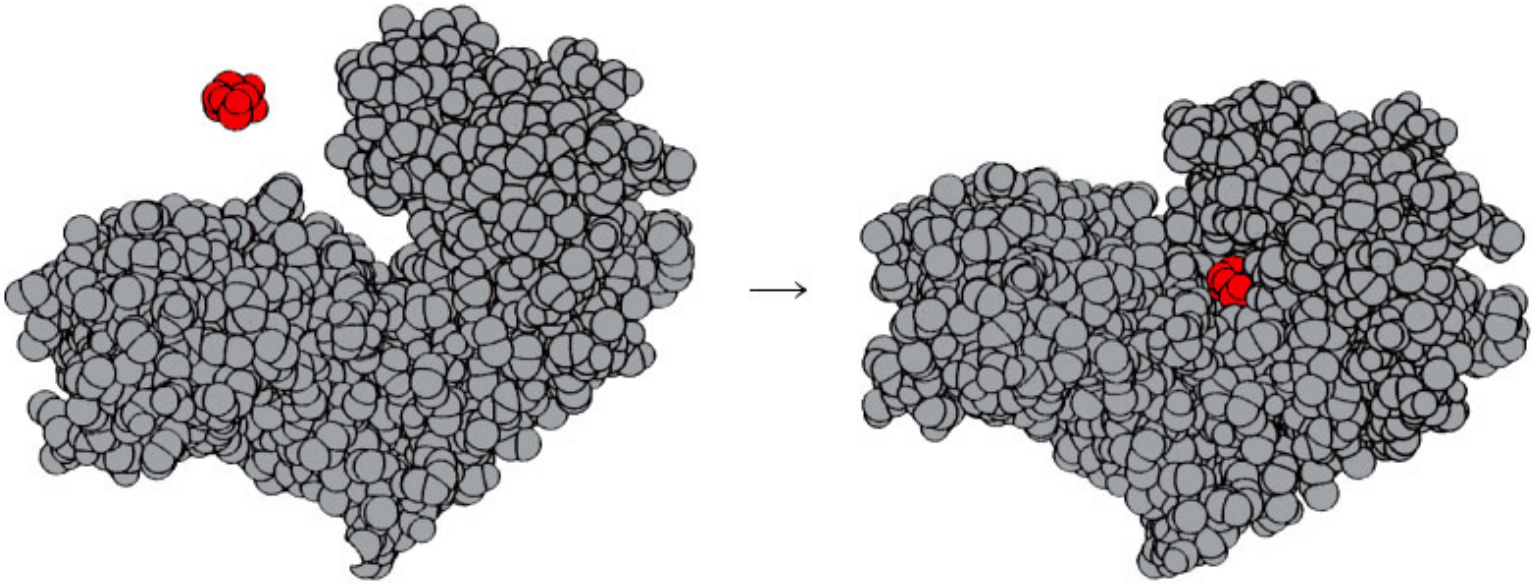
$$CO + \text{idrocarburi incombusti} + O_2 \xrightarrow[\text{catalitico}]{\text{convertitore}} CO_2 + H_2O$$

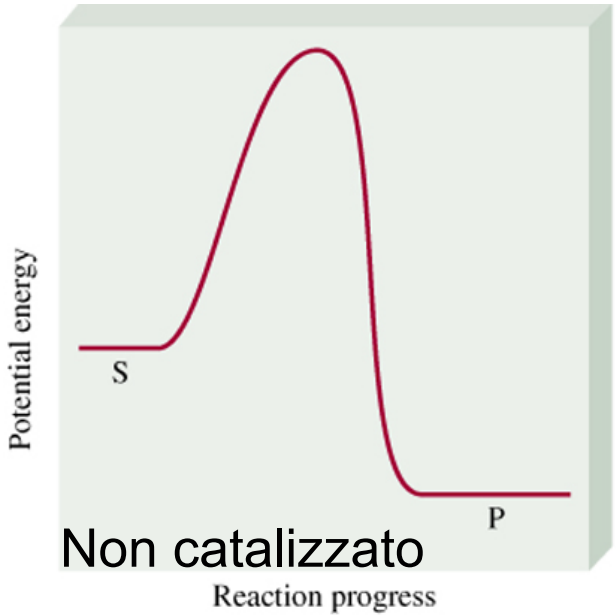


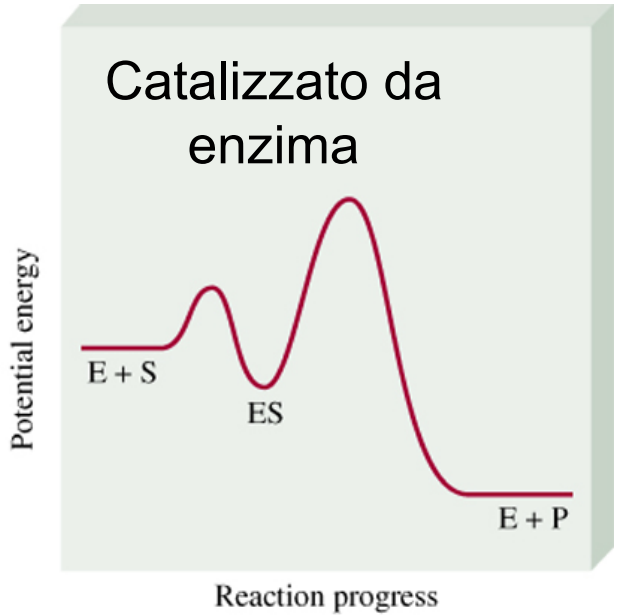
$$2NO + 2NO_2 \xrightarrow[\text{catalitico}]{\text{convertitore}} 2N_2 + 3O_2$$

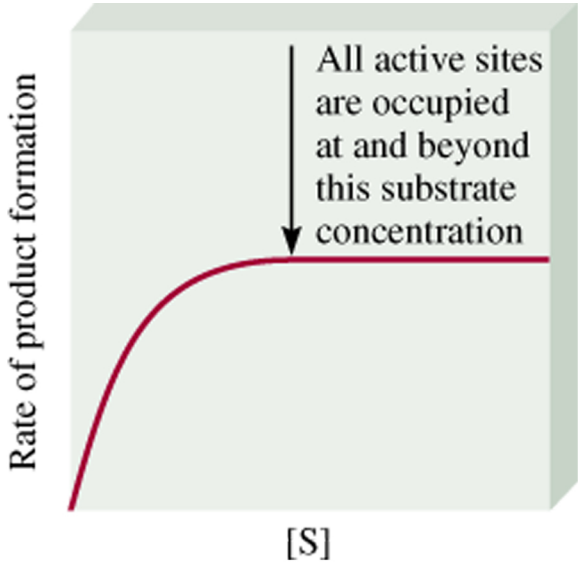
Catalisi enzimatica









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

$$\text{velocità} = k\,[ES]$$