

# Aspetti cinetici delle reazioni chimiche

Ersilia Conte

# Cinetica chimica

La Cinetica chimica si occupa dello studio della velocità con cui avviene una reazione chimica e della dipendenza di questa da vari fattori

Le reazioni chimiche non avvengono tutte con la stessa velocità. E' molto utile studiare i meccanismi con cui si svolgono le reazioni per poter intervenire sia per accelerare reazioni lente o rallentare reazioni troppo rapide.

# Velocità di reazione

Si definisce velocità di reazione il tempo che una reazione impiega per arrivare a completezza.

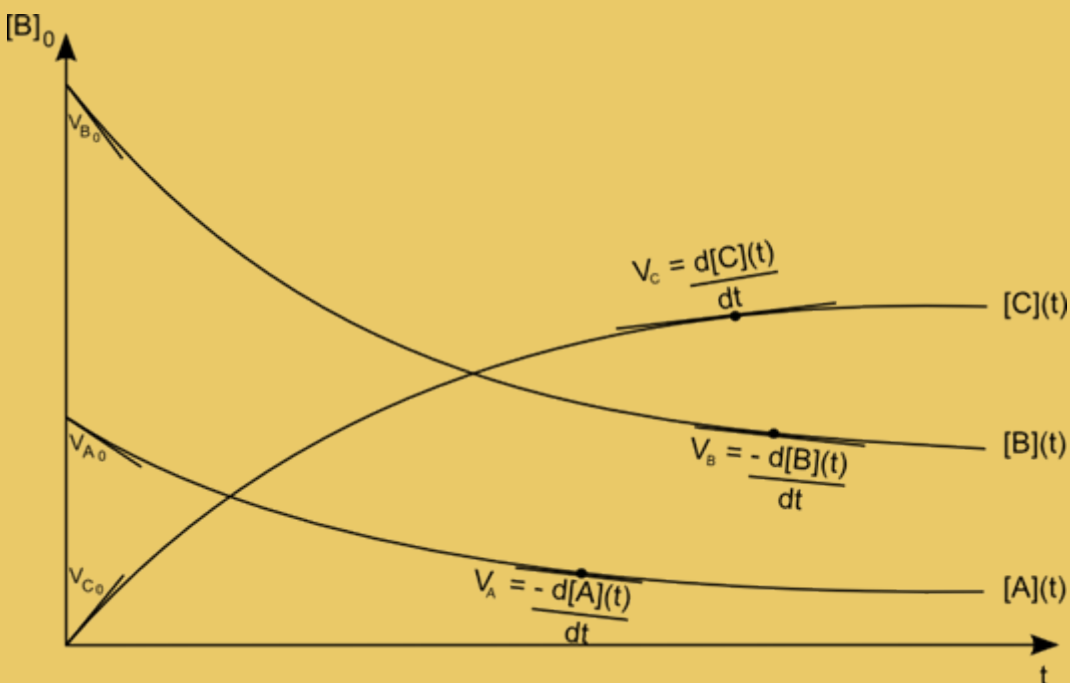
- Essa si può misurare tramite la variazione  $\Delta$  della concentrazione dei prodotti o dei reagenti nel tempo.

$$\text{velocità} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{[P]_2 - [P]_1}{t_2 - t_1}$$

$$\text{velocità} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = -\frac{[R]_2 - [R]_1}{t_2 - t_1}$$

# Variazione della velocità di reazione

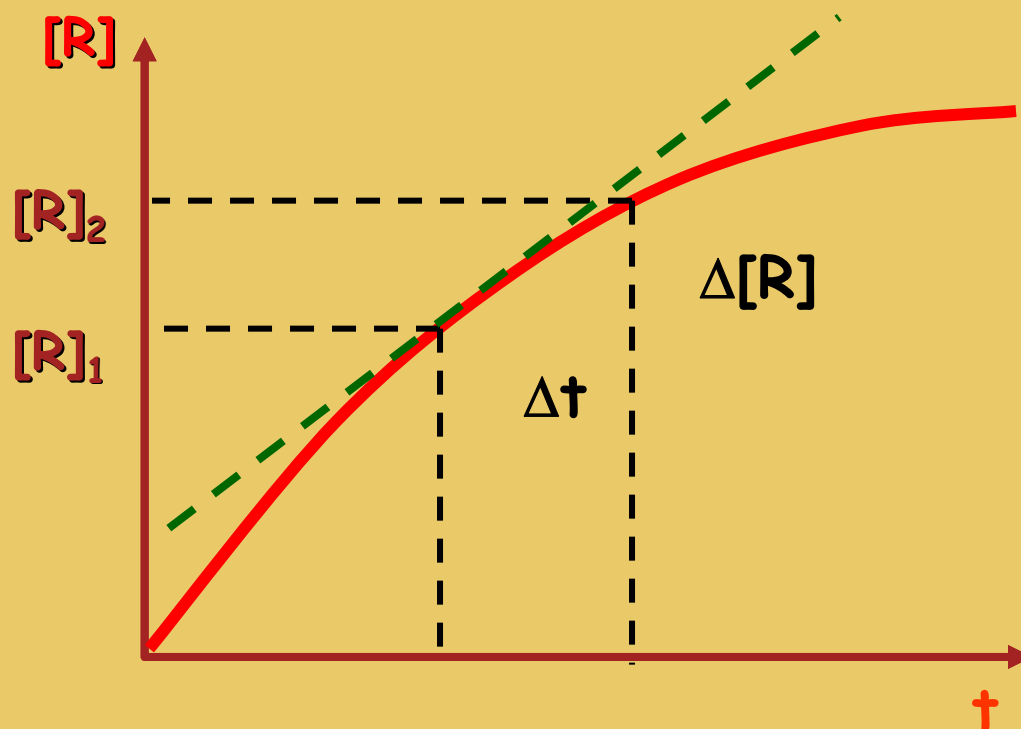
- Misurando sperimentalmente la velocità si osserva che non è costante ma varia col procedere della reazione secondo un andamento di questo tipo:



Questo andamento è spiegabile ipotizzando che la reazione proceda per urti: quindi tanto è maggiore la concentrazione dei reagenti tanto maggiori sono gli urti utili. Al procedere della reazione la concentrazione dei reagenti diminuisce come pure il numero di urti utili.

# Velocità istantanea<sub>approfondimento</sub>

$$v \text{ (ist.)} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[\text{reagenti}]}{\Delta t} = \frac{d[\text{reagenti}]}{dt}$$



Data elevata variabilità della velocità di reazione risulta più corretto parlare di **velocità istantanea** definendola come il coefficiente angolare della retta tangente alla curva concentrazione /tempo.

La velocità di reazione risulta proporzionale alla concentrazione delle specie chimiche

Si definisce la **equazione cinetica**  
 $V = k [\text{Reagenti}]$

# Equazione cinetica

Data una generica reazione:



La velocità di reazione può essere misurata:  
sulla scomparsa dei reagenti o sulla comparsa dei prodotti

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

L'equazione che correla la  $v$  alle concentrazioni dei reagenti o dei prodotti, è nota come equazione cinetica o legge della velocità ed ha la forma:

$$v = k [A]^a [B]^b = -k [C]^c [D]^d$$

Dove  $k$  è chiamata costante di velocità o costante cinetica e dipende solo dalla natura dei reagenti e dalla temperatura.

# Ordine di reazione approfondimento

Nota l'equazione cinetica, si definisce ordine di reazione rispetto ad un dato componente l'esponente della concentrazione di quel componente nell'equazione cinetica

Si definisce ordine di reazione complessivo la somma degli esponenti di tutti i reagenti presenti nell'equazione cinetica.

Ad esempio la generica reazione che ha equazione cinetica:

$$v = k [A]^{n1} [B]^{n2} [C]^{n3}$$

*È di ordine*

*n1 rispetto ad A,*

*n2 rispetto a B,*

*n3 rispetto a C*

*È di ordine complessivo*

*n1+n2+n3.*

# Fattori che influenzano la velocità di reazione

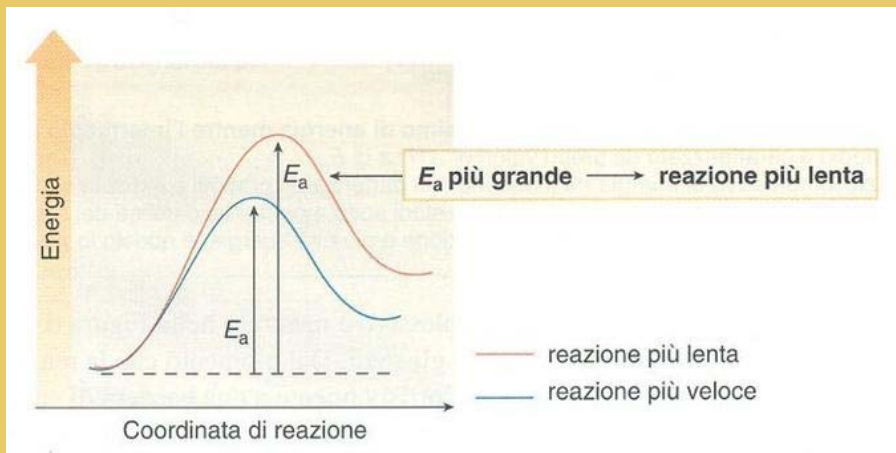
La velocità di reazione dipende da vari fattori:

- Natura dei reagenti
- Concentrazione dei reagenti
- Temperatura di reazione
- Presenza di eventuali catalizzatori
- Superficie dell'interfaccia (se la reazione avviene tra reagenti in due fasi diverse)



# Energia di attivazione $E_a$

L'energia necessaria per innescare una reazione chimica. Può essere assorbita sotto forma di calore, luce,... ma l'effetto è sempre il medesimo un aumento dell'energia potenziale chimica, cioè di entalpia del sistema



La reazione non può avvenire se l'energia iniziale dei reagenti non supera la soglia definita dall'Energia di attivazione

# Teorie cinetiche

Analizziamo a livello molecolare i fattori che determinano la velocità di una reazione chimica.

- Vi sono essenzialmente due teorie delle reazioni chimiche: la teoria delle collisioni e la teoria dello stato di transizione.
- Esse permettono di interpretare diversi aspetti della cinetica chimica e soprattutto di spiegare la variazione della velocità di reazione al variare della temperatura.

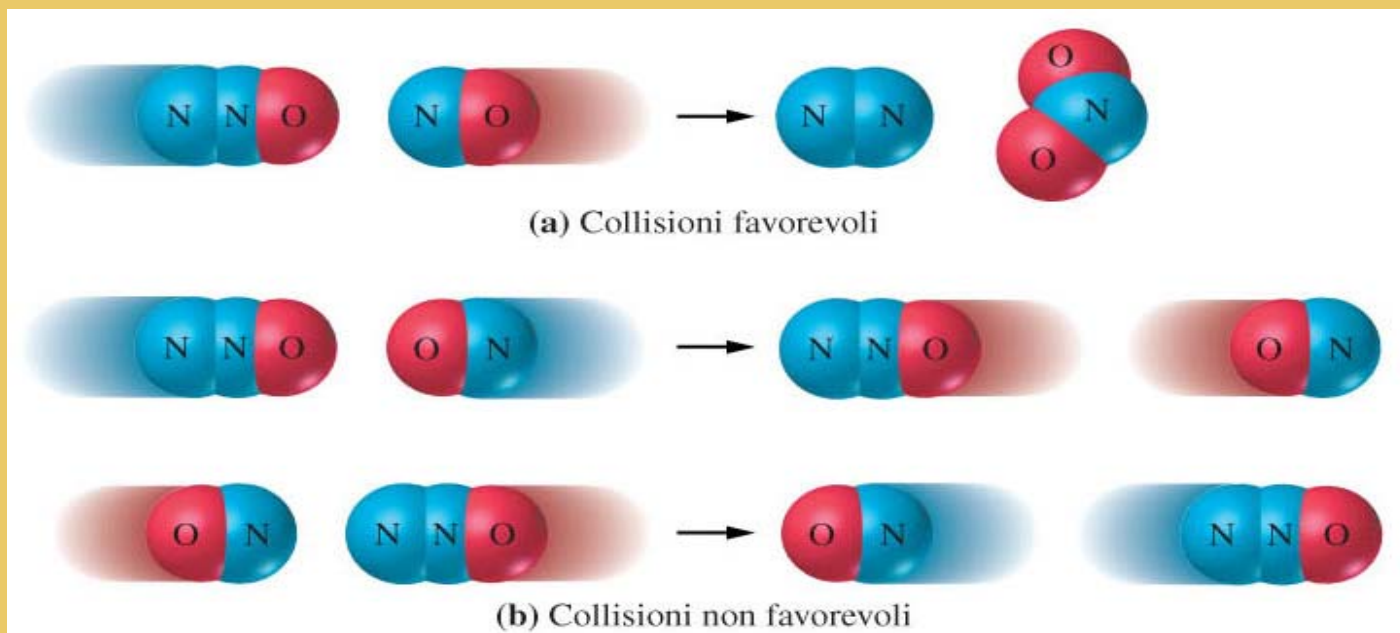
# Teoria delle collisioni o degli urti

Una reazione avviene in seguito all'urto di due o più molecole con un'energia superiore ad un dato valore minimo e con un'opportuna orientazione (urto utile).

- L'energia minima richiesta affinché l'urto dia luogo alla reazione chimica è detta energia di attivazione  $E_a$  e dipende dalla particolare reazione considerata.

# Teoria delle collisioni o degli urti <sup>bis</sup>

La velocità della reazione chimica è influenzata dall'orientazione delle molecole nel momento della loro collisione.



# Teoria delle collisioni approfondimento

Nella teoria delle collisioni la costante cinetica **k** per una certa reazione può quindi essere scritta come:

$$k = p \cdot f \cdot z$$

- **p** = frazione di urti che hanno un'opportuna orientazione delle molecole reagenti.
- **f** = frazione delle collisioni aventi un'energia superiore all'energia di attivazione
- **z** = frequenza delle collisioni

# Teoria delle collisioni approfondimento bis

Esaminiamo la dipendenza dalla temperatura dei tre fattori  $p$ ,  $f$  e  $z$

$p$  è indipendente dalla temperatura

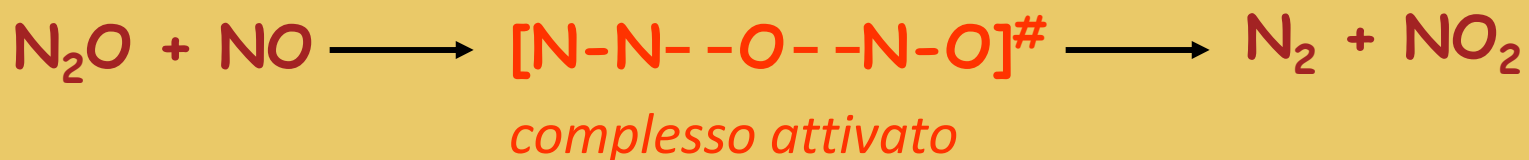
$z$  all'aumentare della temperatura aumenta la velocità media delle molecole di gas e quindi la frequenza con cui esse collidono:

$f$  dipende fortemente dalla temperatura secondo la relazione:

# Teoria dello stato di transizione

A seguito della collisione tra le molecole reagenti si forma una specie instabile detta complesso attivato o stato di transizione che evolve a formare i prodotti.

Nella reazione tra  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{NO}$ :

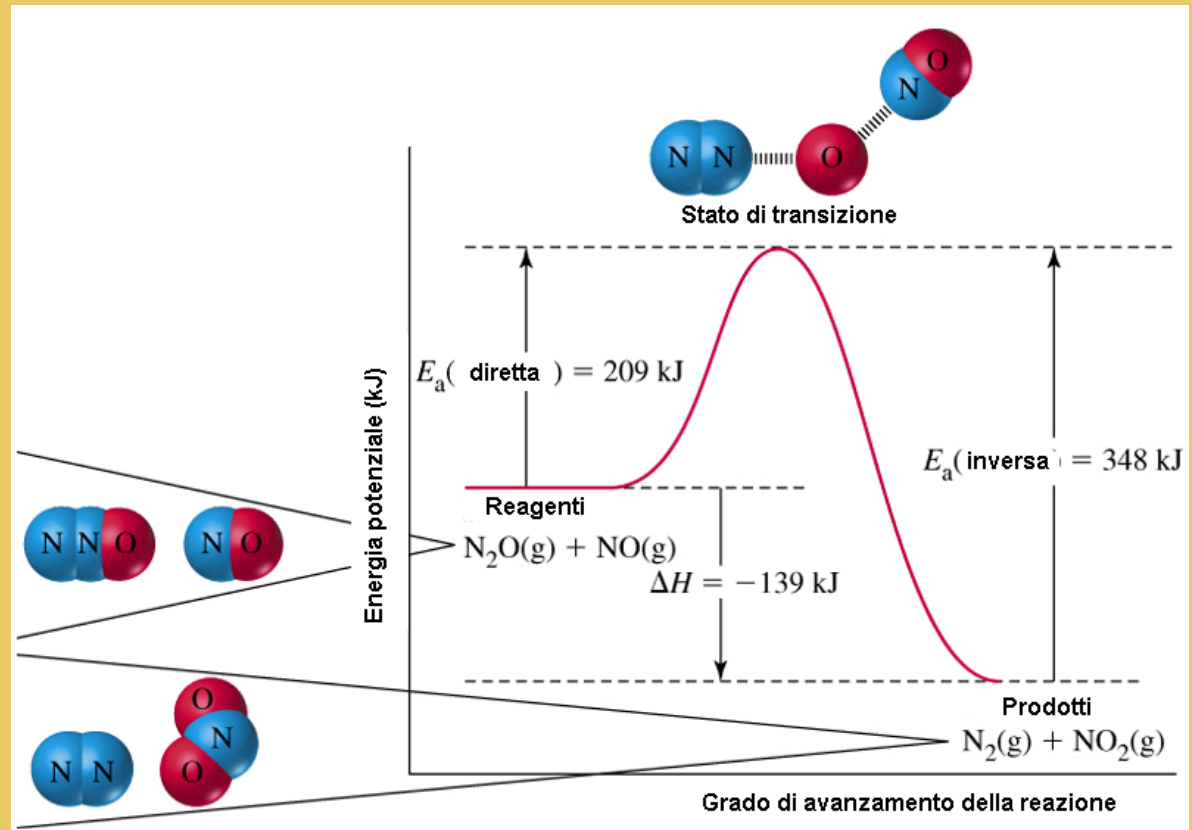


Lo stato di transizione corrisponde ad una specie instabile in cui il legame N-O in  $\text{N}_2\text{O}$  si è indebolito ma non ancora rotto e il legame O-N del prodotto  $\text{NO}_2$  si inizia a formare ma non è ancora completo.

# Teoria dello stato di transizione

## approfondimento

È interessante riportare in grafico la variazione di energia potenziale per la reazione  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{NO}$  man mano che essa procede dai reagenti ai prodotti.





# Equazione di Arrhenius<sub>approfondimento</sub>

La velocità di una reazione dipende fortemente dalla temperatura ed in genere aumenta con essa.

Tale variazione è descritta dalla variazione della **costante cinetica**.

Per la reazione  $A + B \longrightarrow C + D$

con equazione cinetica:

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

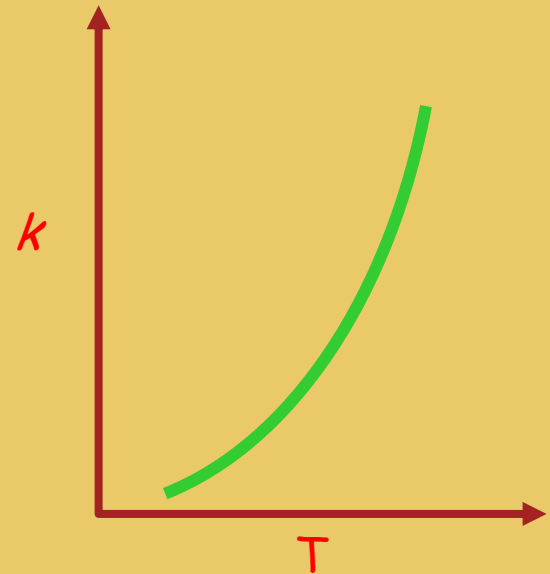
sarà  $k$  a variare con la temperatura

# Equazione di Arrhenius<sub>approfondimento bis</sub>

- L'equazione che descrive la variazione della costante cinetica con la temperatura è nota come **equazione di Arrhenius**

$$k = \underbrace{A}_{p \cdot z} \cdot \underbrace{e^{-E_a/RT}}_f$$

dove **A** è una costante nota come **fattore di frequenza**, in realtà dipende poco dalla temperatura. In base alla teoria delle collisioni A corrisponde a **p·z** (z dipende dalla radice quadrata della temperatura) e il fattore esponenziale a **f**.



# Equazione cinetica e meccanismo di reazione

Le equazioni chimiche sono il risultato totale di una serie di reazioni a livello molecolare che può essere più complesso, ovvero può avvenire in più stadi.

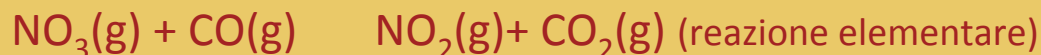
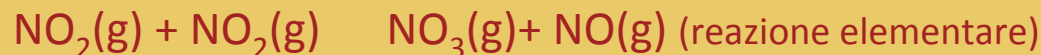
Ciascuno di questi eventi molecolari o stadi è detto reazione elementare.

L'insieme delle reazioni elementari che porta alla reazione chimica è detta meccanismo di reazione.

Ad esempio la reazione:



è in realtà il risultato dei due stadi seguenti:

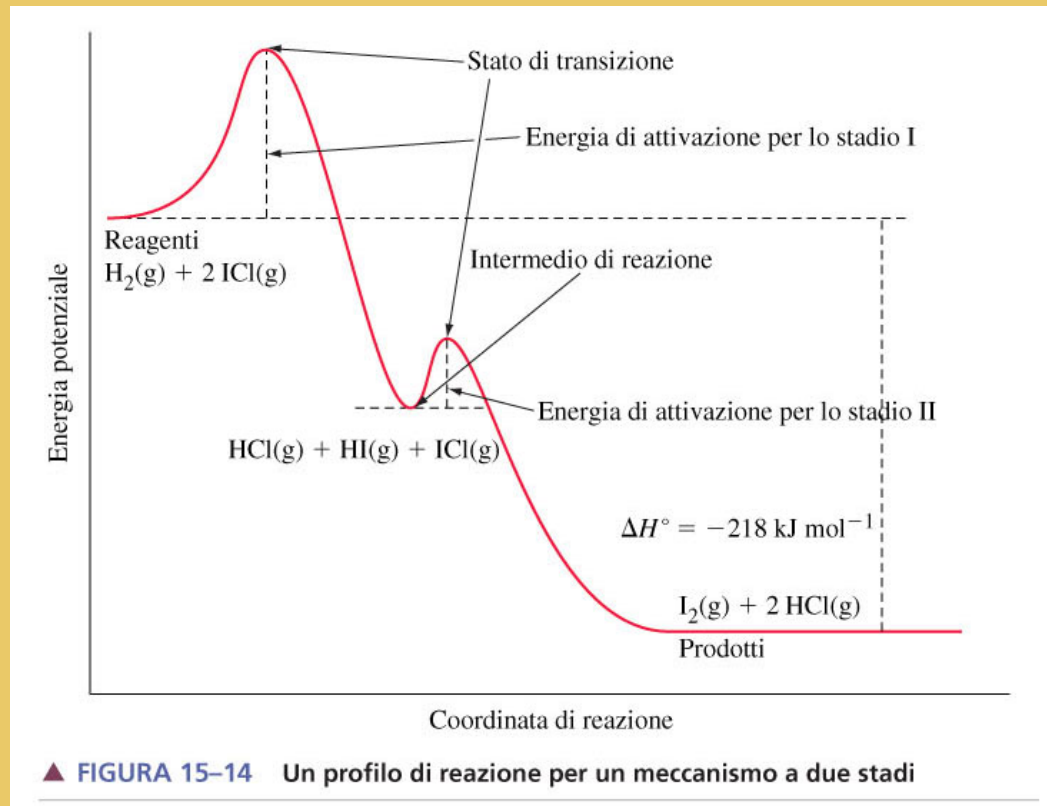


$\text{NO}_3$  è una specie che viene prodotta in uno stadio elementare ma non si ritrova nella reazione complessiva, in quanto viene consumata nello stadio successivo è un intermedio di reazione.

Gli intermedi di reazione possono essere più o meno stabili e non sempre possono essere isolati dalla miscela di reazione.

# Meccanismo di reazione

$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{ICl}(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$  E' il risultato dei due stadi:



# Catalisi

Chiamiamo **catalizzatore** una sostanza che modifica la velocità di una reazione senza entrare a far parte della reazione complessiva e quindi senza subire trasformazioni.

In genere il catalizzatore entra a far parte del meccanismo di reazione in cui viene consumato in uno stadio elementare e rigenerato in un successivo.

Con **catalisi** si intende la variazione della velocità di reazione in seguito all'aggiunta del catalizzatore.

