

# Cinetica chimica

- $\Delta G < 0$  la reazione è favorita dal punto di vista termodinamico

- La reazione, tuttavia, si svolge tanto lentamente da riuscire inapprezzabile in anni



# Cinetica chimica

## □ Velocità di reazione

- velocità con la quale i reagenti si consumano per formare i prodotti, ossia il **tempo necessario** perché un sistema raggiunga l'equilibrio
  - la variazione della velocità in funzione delle condizioni operative (pressione, temperatura, catalizzatore)
  - di comprendere il meccanismo della reazione inteso come sequenza di stadi elementari
- La variazione delle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti in funzione del tempo dipende dalle sostanze coinvolte nel processo e le tecniche moderne consentono di studiare reazioni molto veloci

# Come si opera in pratica

- La velocità di reazione è sensibilissima alla temperatura e ciò impone di effettuare misure a temperatura costante.
  
- I metodi utilizzati sono:
  - METODI CHIMICI: gravimetrica e volumetrica
  - METODI FISICI
  
- METODI CHIMICI (è un metodo diretto e si determina la concentrazione sulla base della stechiometria)
  - Inconvenienti:
    - sono più laboriosi: richiedono sempre il prelievo dei campioni
    - richiedono tempi analitici non trascurabili rispetto ai tempi di reazione è, allora, necessario l'arresto della reazione (neutralizzando o distruggendo uno dei reagenti o sottraendo il catalizzatore o abbassando bruscamente la temperatura o ricorrendo ad una forte diluizione)
  
- METODI FISICI forniscono dei dati (pressione, volume, assorbimento di radiazione, attività ottica, conducibilità elettrica, etc.) che sono collegati, attraverso leggi fisiche, con la composizione del sistema
  - Vantaggi:
    - Rapidità
    - di non alterare il sistema reagente (senza prelievi)

I dati grezzi ricavati dagli esperimenti eseguiti corrispondono alle concentrazioni dei reagenti o dei prodotti ad opportuni intervalli di tempo dopo l'inizio della reazione

# Come si opera in pratica

- L'applicazione delle tecniche
  - La composizione de sistema è analizzata:
    - osservazioni spettroscopiche eseguite direttamente sulla miscela di reazione
      - I reagenti vengono mescolati e si eseguono successivamente le concentrazioni nel tempo
    - prelevando un piccolo campione della miscela ed analizzandolo separatamente
      - si arresta la reazione dopo averla lasciata decorrere per un certo tempo (solo per reazioni lente)
        - raffreddando bruscamente la miscela versandola in una grande quantità di solvente
        - Neutralizzando rapidamente un eventuale reagente con caratteristiche acide

# Incominciamo da ciò che si misura. La definizione della velocità



si consumano      compaiono  
progressivamente

$\square$  La velocità di reazione:

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

$\square$  Se la forma stechiometrica è la seguente



L'espressione della velocità diventa

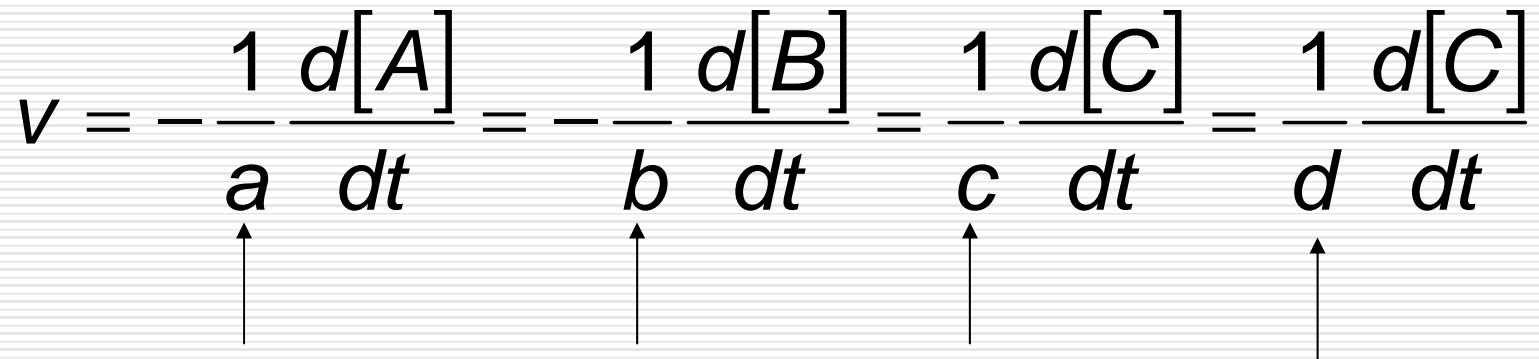
La velocità di C risulterebbe doppia rispetto ad A

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt}$$

# Incominciamo da ciò che si misura

□ Per una generica reazione:



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[C]}{dt}$$


# Le equazioni cinetiche

- La velocità di reazione dipende dalla

**concentrazione dei reagenti**

Nel caso che dipenda dalla concentrazione di un solo reagente, l'equazione cinetica assume la forma:

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

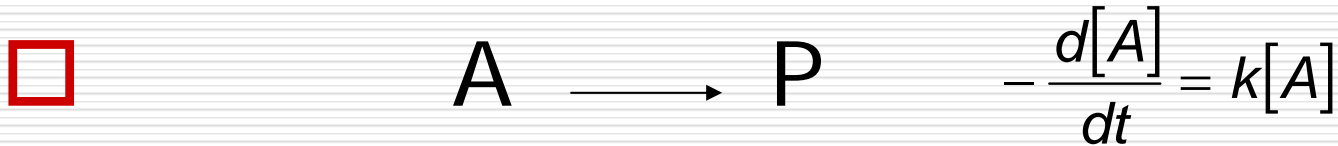
In genere la velocità di reazione risulterà dipendente dalla concentrazione di uno o più reagenti, secondo una certa potenza:

$$v = k[A]^a [B]^b$$

La reazione è di ordine **a** rispetto ad A e di ordine **b** rispetto a B. La somma degli esponenti **a + b + ..** prende il nome di ordine complessivo della reazione

# Le reazioni del primo ordine

- Reazioni in cui la velocità dipende dalla concentrazione di un solo componente



- L'equazione cinetica:

$$\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]} = \int_{t=0}^t k dt$$

- Integrata

$$-\ln \frac{[A]}{[A_0]} = kt$$

$$[A] = [A_0]e^{-kt}$$

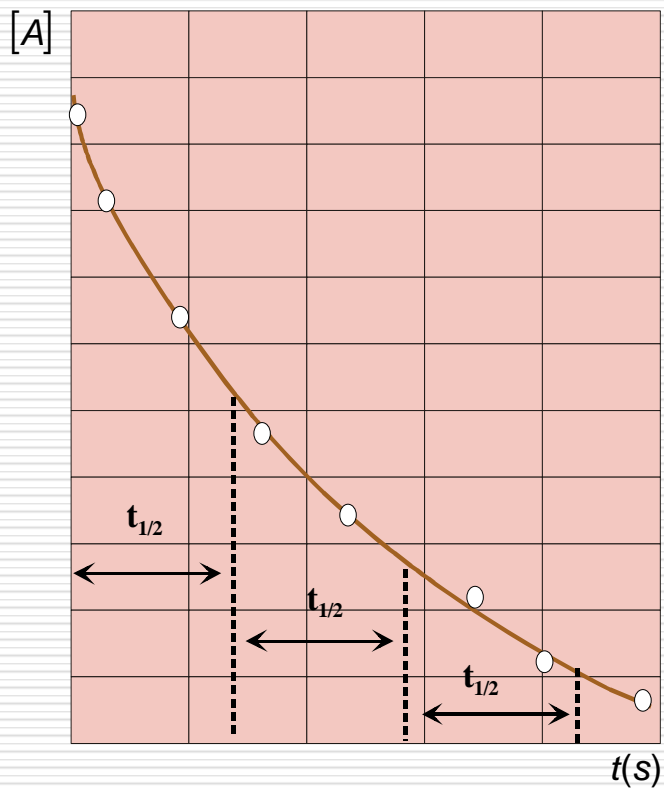
- **tempo di semitrasformazione**  $t_{1/2} \longrightarrow [A] = [A_0]/2$

- Sostituendo si ha:

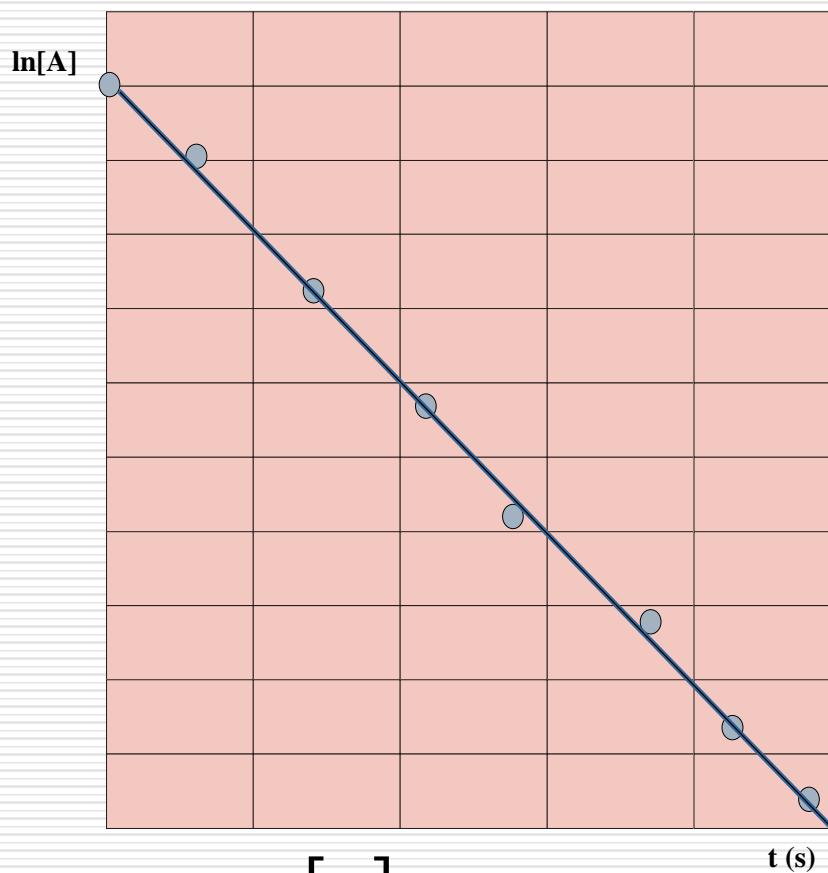
$$-\ln \frac{[A_0]/2}{[A_0]} = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

# Diagrammi delle reazioni del 1 ordine



$$[A] = [A_0]e^{-kt}$$



$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -kt$$

# Le reazioni del secondo ordine

Tali reazioni sono del secondo ordine rispetto ad un solo componente



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

Altre sono del primo ordine rispetto a ciascuno dei due componenti



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

se  $[A] = [B]$

L'equazione nei due casi diventa:

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

integrata

$$-\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_{t=0}^t kt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt$$

# Le reazioni del secondo ordine

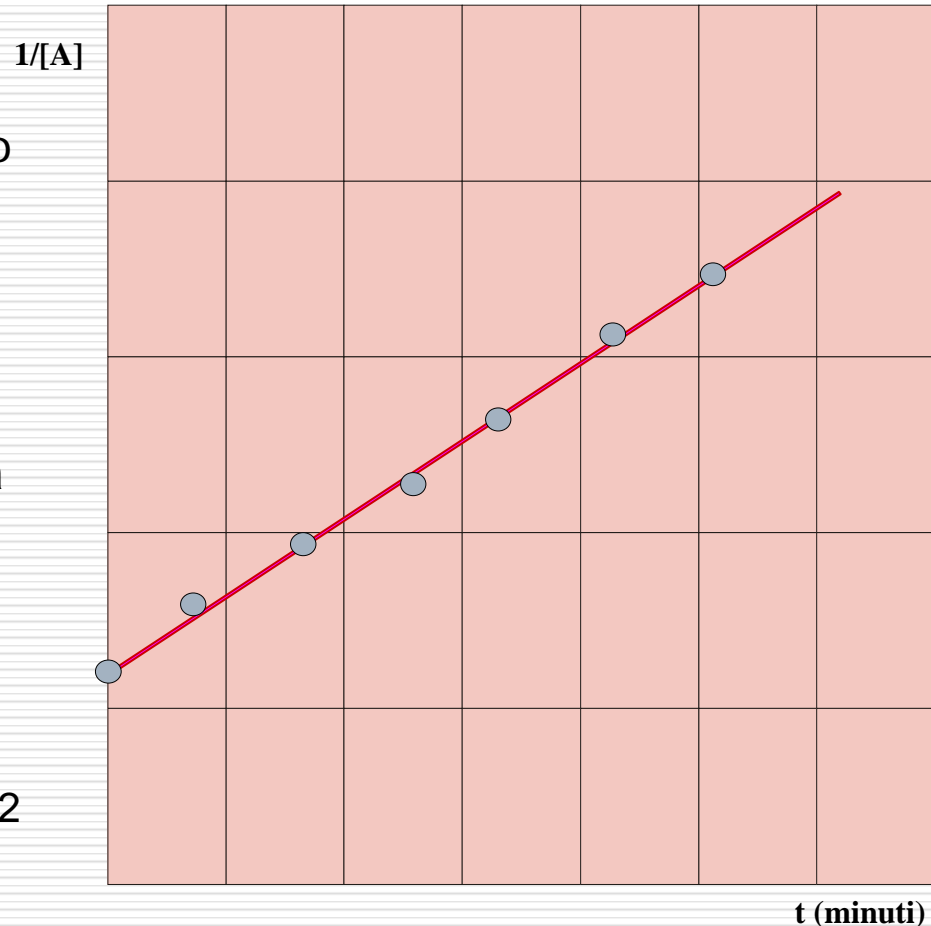
- Il reciproco della concentrazione varia linearmente con il tempo

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt$$

- L'intersezione della retta e  $= 1/[A_0]$
- Il tempo di semitrasformazione o dimezzamento

$$\frac{2}{[A_0]} - \frac{1}{[A_0]} = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A_0]}$$



# Le reazioni di ordine zero

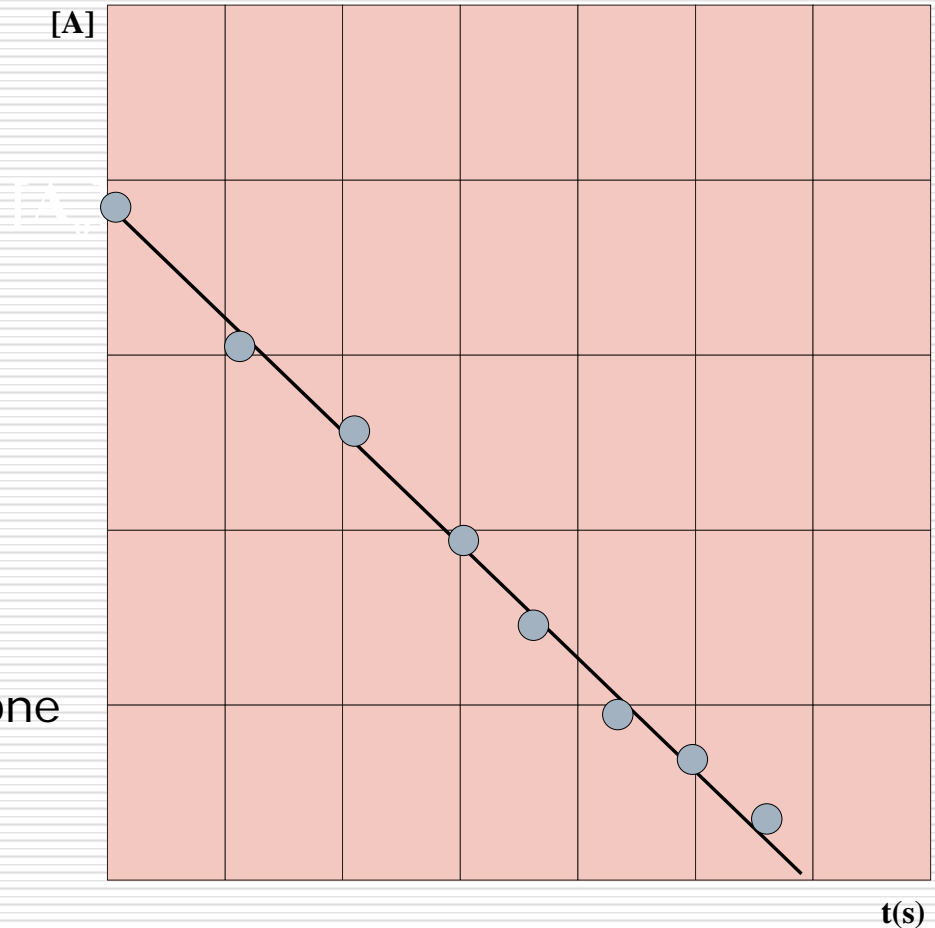
- La velocità di reazione è indipendente dalla concentrazione di quel componente

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

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

- L'intersezione della retta e =  $[A_0]$
- Il tempo di semitrasformazione o dimezzamento

$$\frac{[A_0]}{2k} = t_{1/2}$$



## Le reazioni di ordine n

$$v = -\frac{d[A]}{dT} = k[A]^a$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^a} = \int_{t=0}^t k dT \quad \frac{1}{[A]^{a-1}} - \frac{1}{[A]_0^{a-1}} = (a-1)kt$$

- Il tempo di semitrasformazione o dimezzamento

$$\frac{2}{[A]_0^{a-1}} - \frac{1}{[A]_0^{a-1}} = (a-1)kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{(a-1)[A]_0^{(a-1)}}; t_{1/2} \propto [A]_0^{-(a-1)}$$

$$t_{1/2} \propto [A]_0^{(1-a)}$$