

# Chimica

Modulo 7



**prof. Angelo Agostino**

**UNIVERSITÀ  
DI TORINO**



UNIVERSITÀ  
DI TORINO

# Cinetica Chimica

---



**Angelo Agostino**

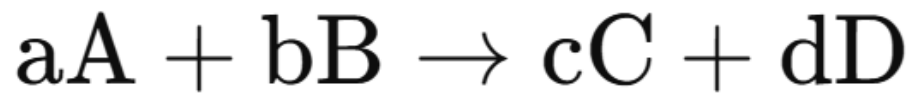
# Velocità di reazione

## equazioni cinetiche

La velocità di reazione è una misura della rapidità con cui i reagenti si trasformano in prodotti in una reazione chimica.

Indica la variazione della concentrazione dei reagenti (o dei prodotti) per unità di tempo.

In altre parole, la velocità di reazione descrive quanto rapidamente avviene una reazione chimica.

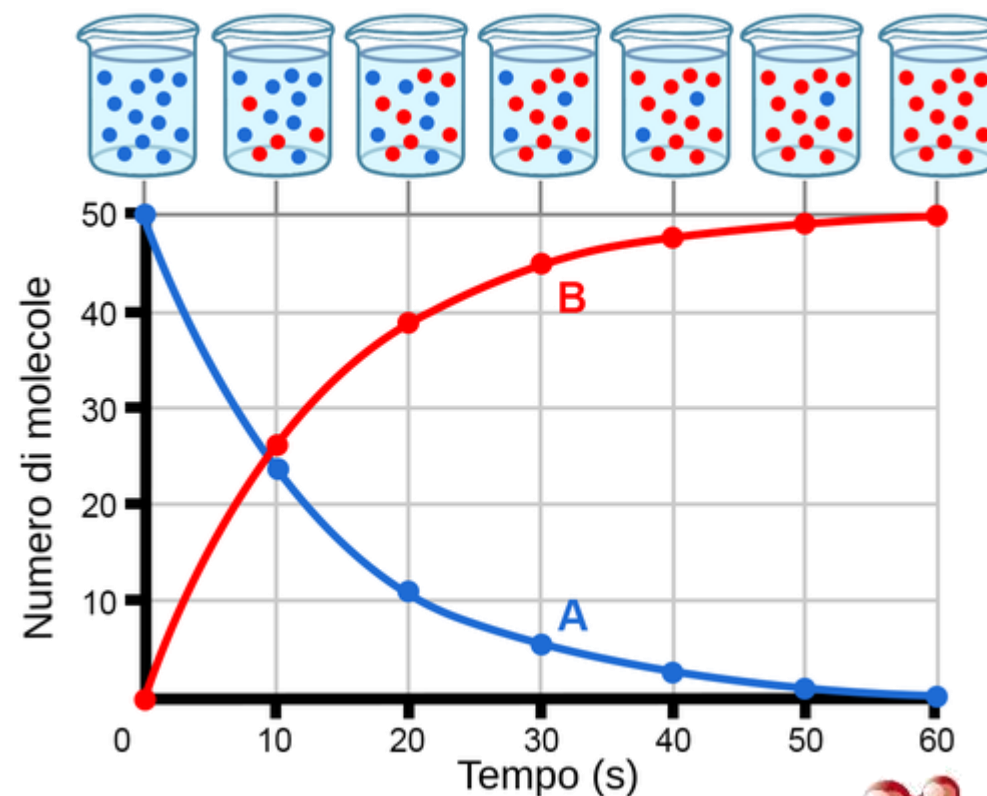


$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

- **[A]** e **[B]** sono le concentrazioni dei reagenti,
- **[C]** e **[D]** sono le concentrazioni dei prodotti,
- **t** è il tempo,
- **a**, **b**, **c**, e **d** sono i coefficienti stechiometrici della reazione.



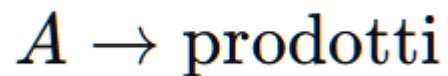
UNIVERSITÀ  
DI TORINO



Angelo Agostino

# Velocità di reazione

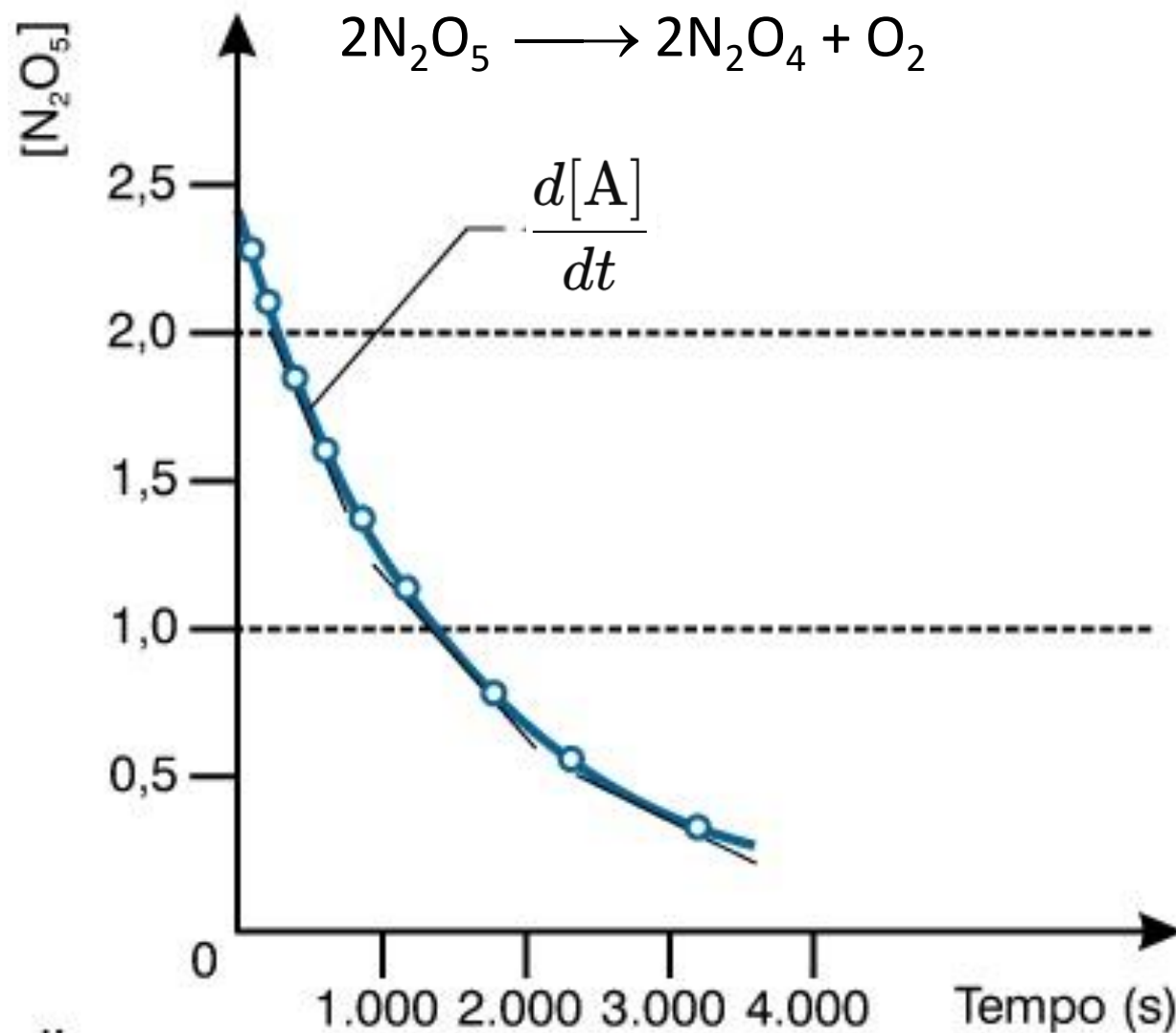
equazioni cinetiche



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

$$[A](t) = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

$$\ln \left( \frac{[A]_0}{[A](t)} \right) = kt$$



UNIVERSITÀ  
DI TORINO



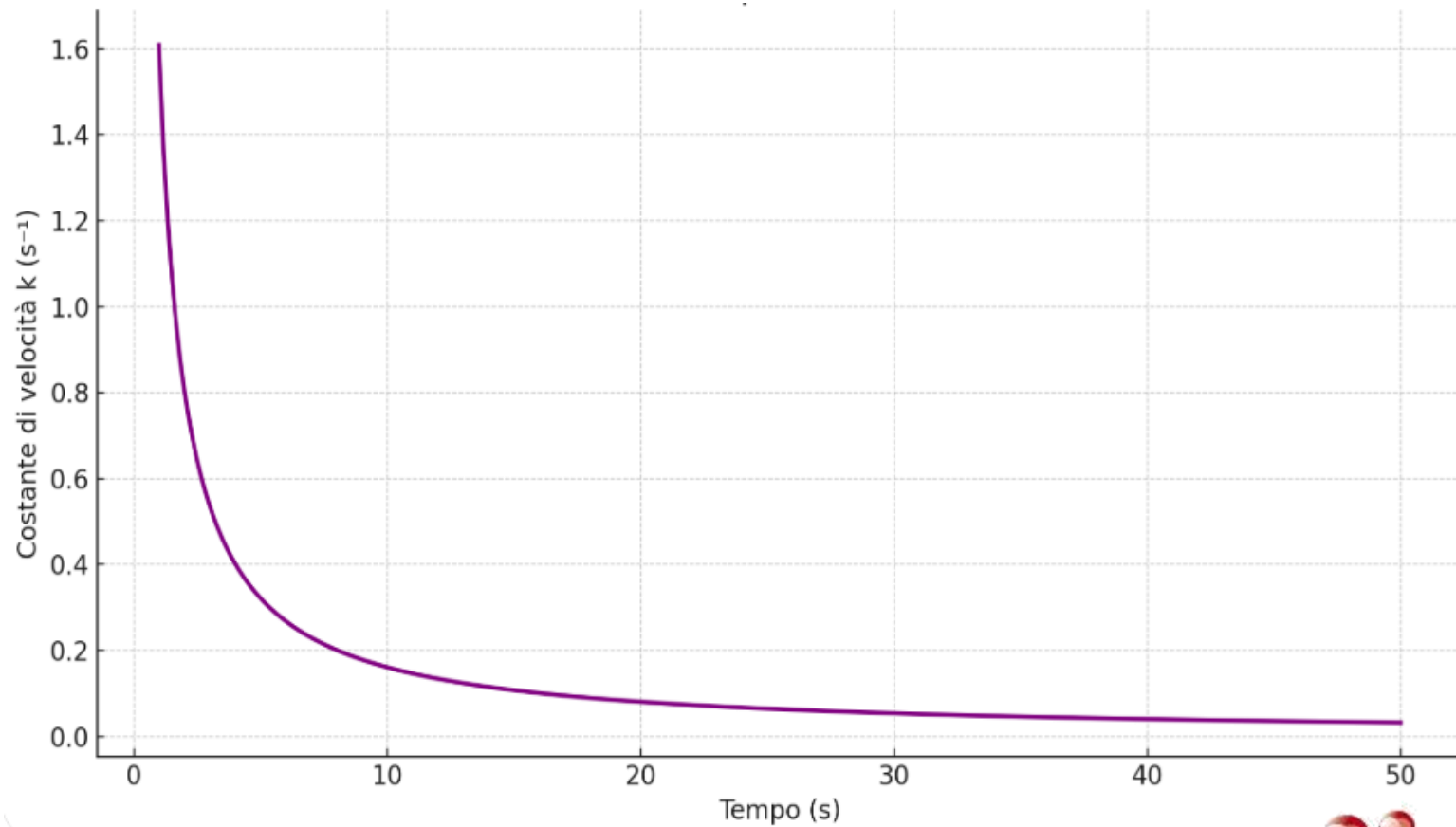
Angelo Agostino

# Velocità di reazione

equazioni cinetiche

$$\ln \left( \frac{[A]_0}{[A](t)} \right) = kt$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \left( \frac{[A]_0}{[A](t)} \right)$$



UNIVERSITÀ  
DI TORINO



Angelo Agostino

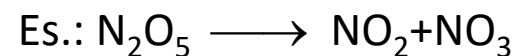
# Velocità di reazione

## moleolarità della reazione

### Monomolecolare

Coinvolge una sola particella che si trasforma o si decompone.

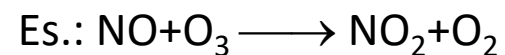
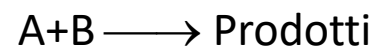
*Esempio:*



### Bimolecolare

Coinvolge due particelle che si scontrano.

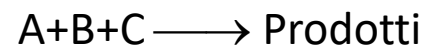
*Esempio:*



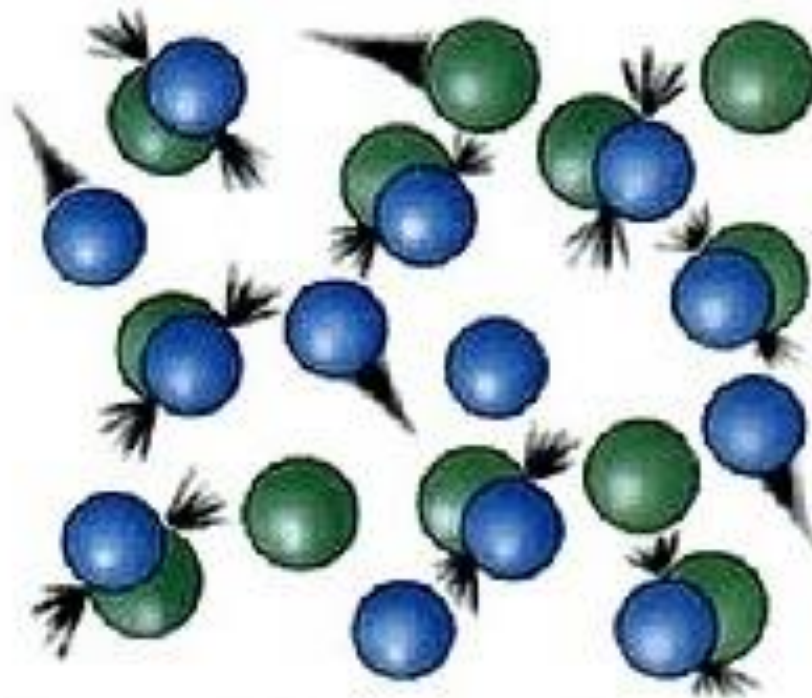
### Trimolecolare (molto rara)

Coinvolge tre particelle che si scontrano simultaneamente.

*Esempio:*



(Altamente improbabile per motivi sterici e cinetici.)



UNIVERSITÀ  
DI TORINO



Angelo Agostino

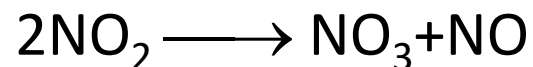
# Velocità di reazione

## ordine di reazione



UNIVERSITÀ  
DI TORINO

Molecolarità	Ordine di reazione
Riguarda solo reazioni <b>elementari</b>	Valido anche per reazioni <b>globali</b>
È sempre un numero <b>intero e positivo</b>	Può essere <b>frazione o zero</b>
Deriva dal <b>meccanismo</b> della reazione	Deriva dai <b>dati sperimentali</b>
Non si può determinare sperimentalmente	Si determina tramite <b>esperimenti cinetici</b>



Molecolarità = 2  $\longrightarrow$  perché due molecole di **NO<sub>2</sub>** collidono

Ordine di reazione = si scopre solo sperimentalmente!



**Angelo Agostino**

# Velocità di reazione

## ordine di reazione

$A \rightarrow \text{prodotti}$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{1° ordine}$$

$A \rightarrow \text{prodotti}$

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

$A + B \rightarrow \text{prodotti}$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \text{2° ordine}$$

$A \rightarrow \text{prodotti}$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \quad \text{ordine zero}$$

$A + B \rightarrow \text{prodotti}$   
 $[B] \gg [A]$

$$v = k[A][B] \approx k'[A] \quad \text{dove} \quad k' = k[B] \quad \text{pseudo 1° ordine}$$

$A + B \rightarrow \text{prodotti}$   
 $[A]_0 = [B]_0$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2 \quad \text{2° ordine}$$



UNIVERSITÀ  
DI TORINO

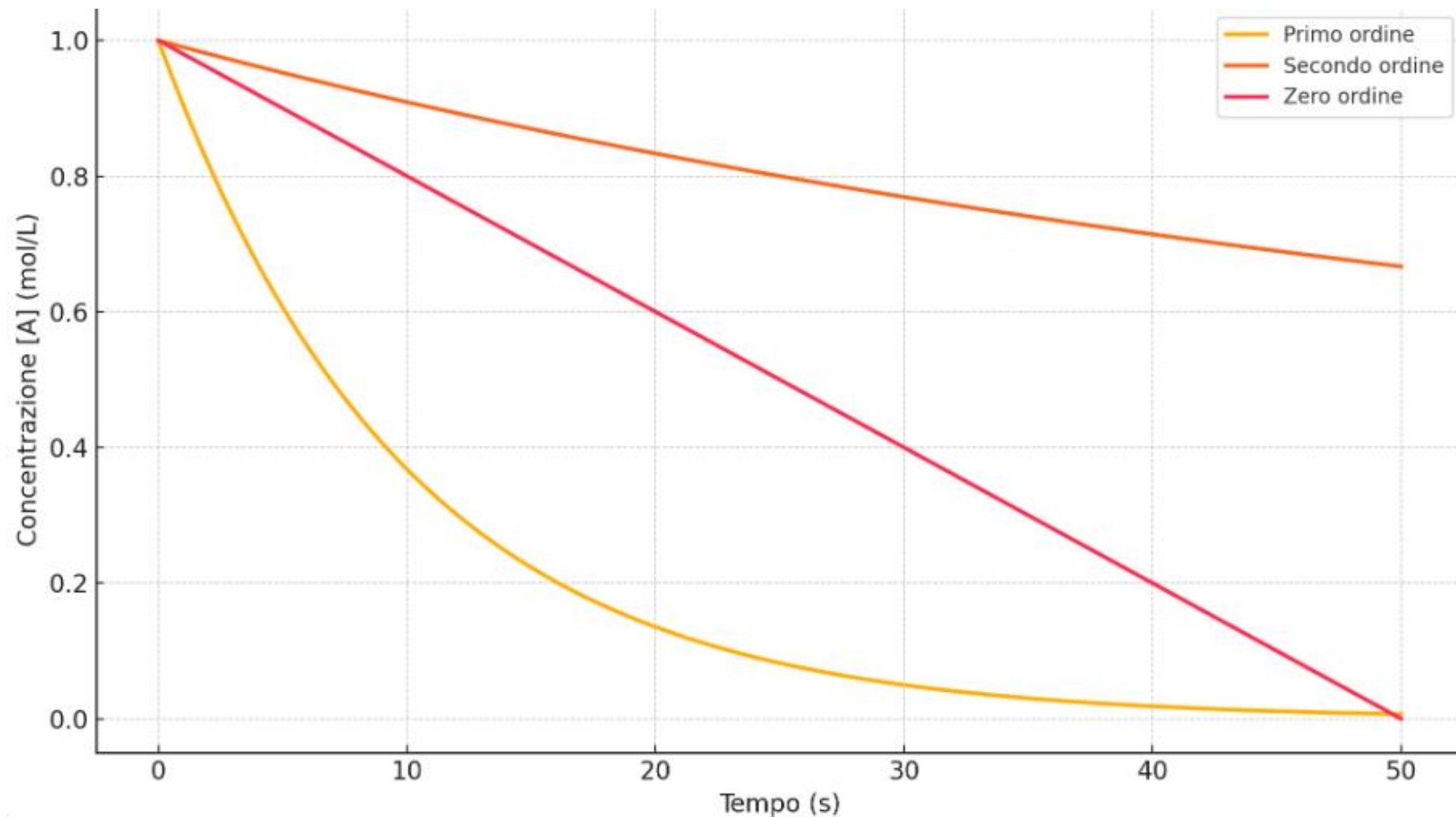


Angelo Agostino



# Velocità di reazione

## ordine di reazione



**Primo ordine:** la concentrazione decresce in modo esponenziale.

**Secondo ordine:** la concentrazione decresce più rapidamente rispetto al primo ordine, ma rallenta col tempo.

**Zero ordine:** la concentrazione decresce linearmente fino ad annullarsi.



UNIVERSITÀ  
DI TORINO



Angelo Agostino

# Velocità di reazione

## costante di equilibrio

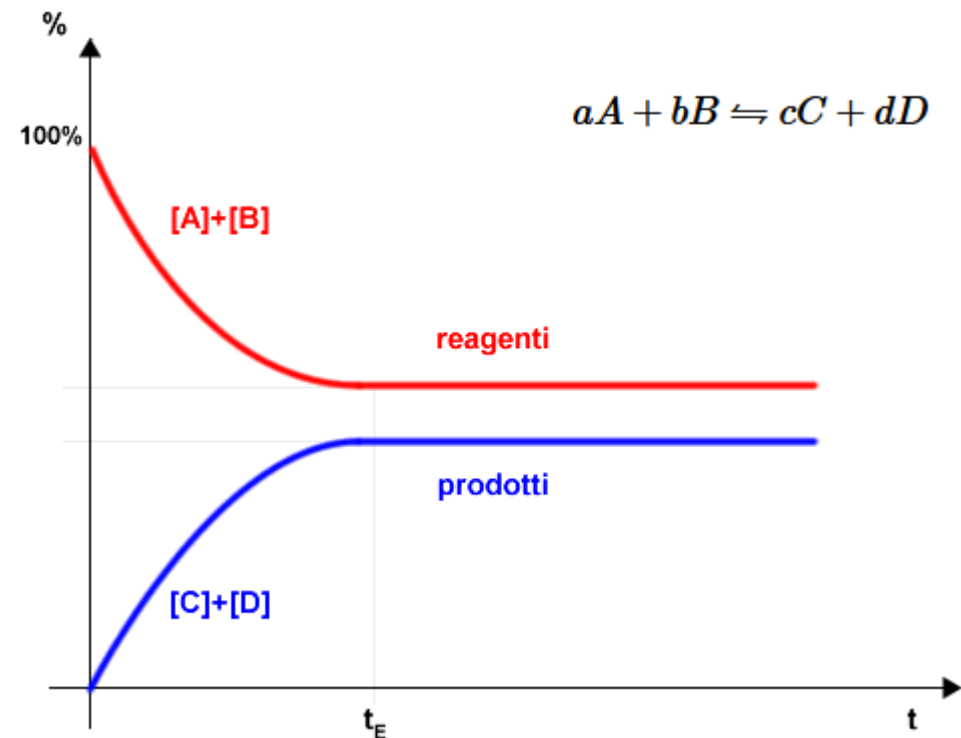
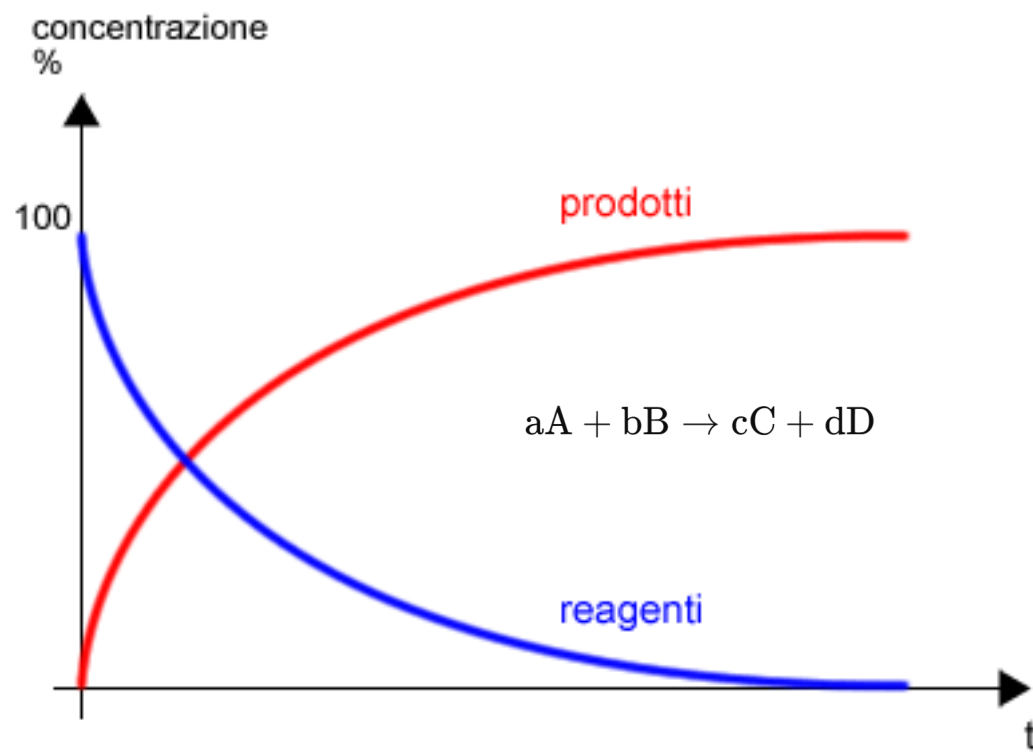


UNIVERSITÀ  
DI TORINO



L'equilibrio chimico è uno stato raggiunto in una reazione reversibile in cui le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti restano costanti nel tempo, nonostante la reazione continui a verificarsi.

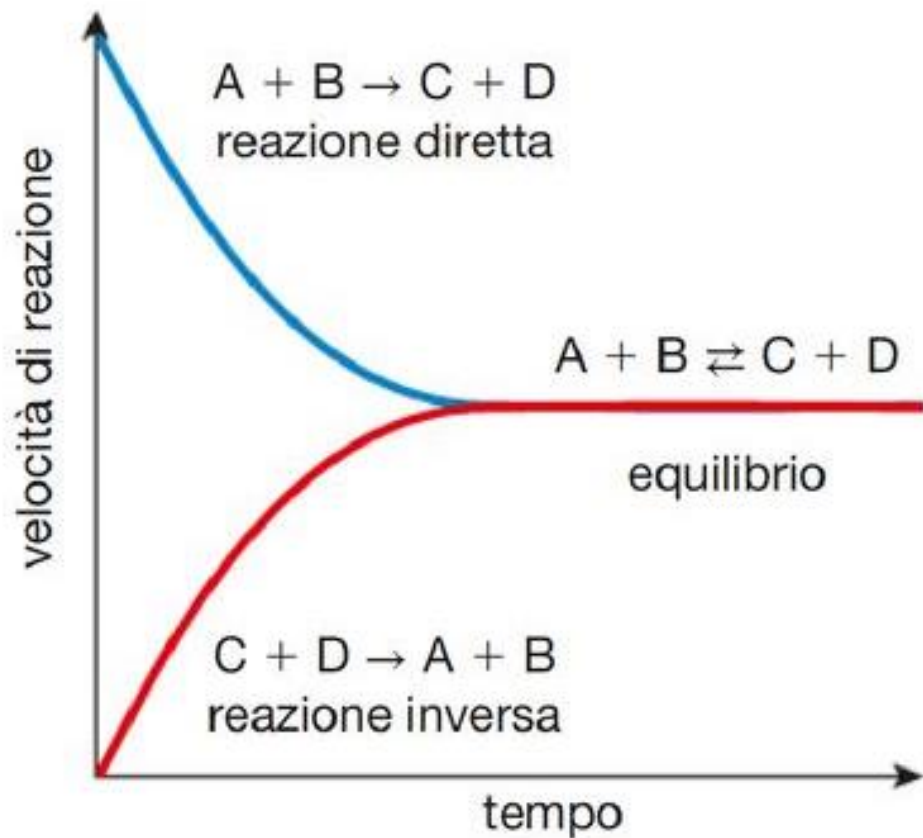
In questo stato, la velocità della reazione diretta (da reagenti a prodotti) è uguale alla velocità della reazione inversa (da prodotti a reagenti), creando un equilibrio dinamico.



Angelo Agostino

# Velocità di reazione

costante di equilibrio



## Caratteristiche dell'equilibrio chimico

### Equilibrio dinamico

L'equilibrio chimico è dinamico, il che significa che la reazione non si arresta, ma continua a verificarsi in entrambe le direzioni alla stessa velocità. Per questo motivo, le concentrazioni di reagenti e prodotti rimangono costanti.

### Costante di equilibrio ( $K$ )

La posizione dell'equilibrio è descritta dalla costante di equilibrio ( $K$ ), che è specifica per una determinata reazione a una certa temperatura.

### Legge di azione di massa

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



UNIVERSITÀ  
DI TORINO



Angelo Agostino

# Velocità di reazione

## costante di equilibrio



UNIVERSITÀ  
DI TORINO

## Legge di azione di massa

La legge di azione di massa afferma che, in una reazione chimica all'equilibrio, la velocità della reazione è proporzionale al prodotto delle concentrazioni dei reagenti, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico.

Questa legge è alla base dell'espressione della costante di equilibrio e fu formulata dai chimici norvegesi *Cato Guldberg* e *Peter Waage* nel 1864.

## Interpretazione della costante di equilibrio $K$

Se  $K$  è grande (  $K > 1$  ), la reazione favorisce la formazione dei prodotti; all'equilibrio, la concentrazione dei prodotti è maggiore di quella dei reagenti.

Se  $K$  è piccolo (  $K < 1$  ), la reazione favorisce i reagenti; all'equilibrio, la concentrazione dei reagenti è maggiore di quella dei prodotti.



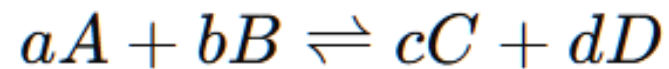
**Angelo Agostino**

# Velocità di reazione

legge di azione di massa



UNIVERSITÀ  
DI TORINO



$$v_{\text{diretta}} = k_d[A]^a[B]^b \quad \text{T} \quad v_{\text{inversa}} = k_i[C]^c[D]^d$$

$$v_{\text{diretta}} = v_{\text{inversa}}$$

$$k_d[A]^a[B]^b = k_i[C]^c[D]^d$$

$$\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \frac{k_d}{k_i}$$

$$K_c = \frac{k_d}{k_i}$$

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Legge di azione di massa



Angelo Agostino

# Velocità di reazione

## energia di attivazione

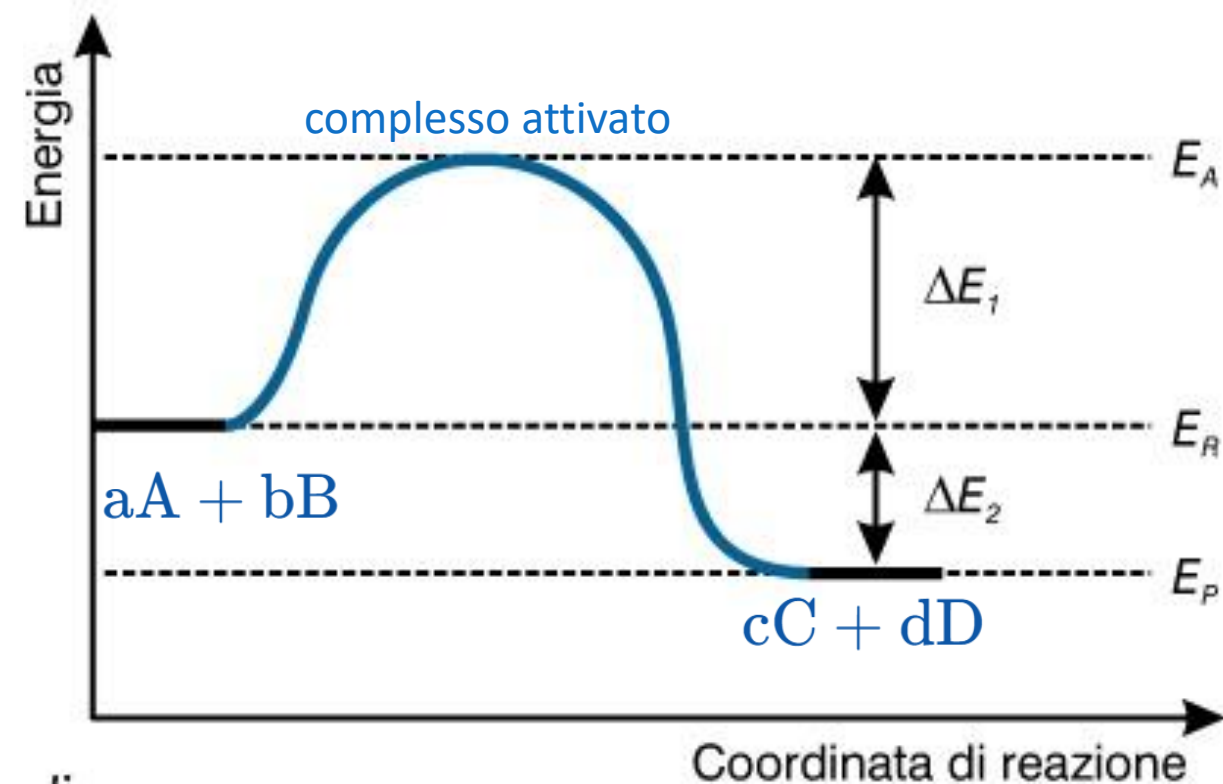
L'energia di attivazione (simbolo:  $E_a$ ) è la quantità minima di energia che i reagenti devono possedere affinché una reazione chimica possa avvenire.

Se la loro energia cinetica è troppo bassa  $\longrightarrow$  niente reazione.

Se l'energia è sufficiente a superare  $E_a$ , si forma un complesso attivato o stato di transizione  $\longrightarrow$  la reazione può procedere.



UNIVERSITÀ  
DI TORINO



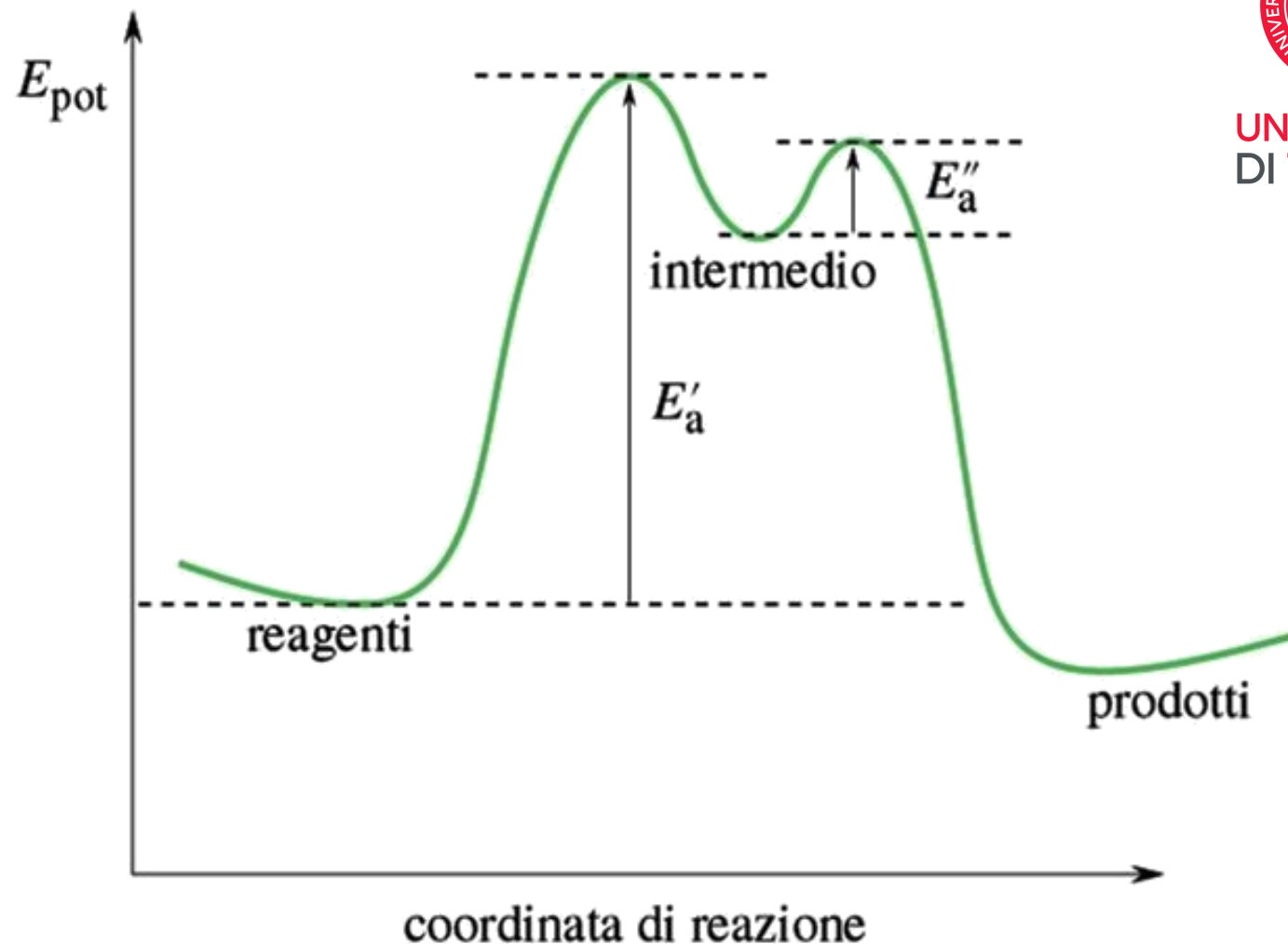
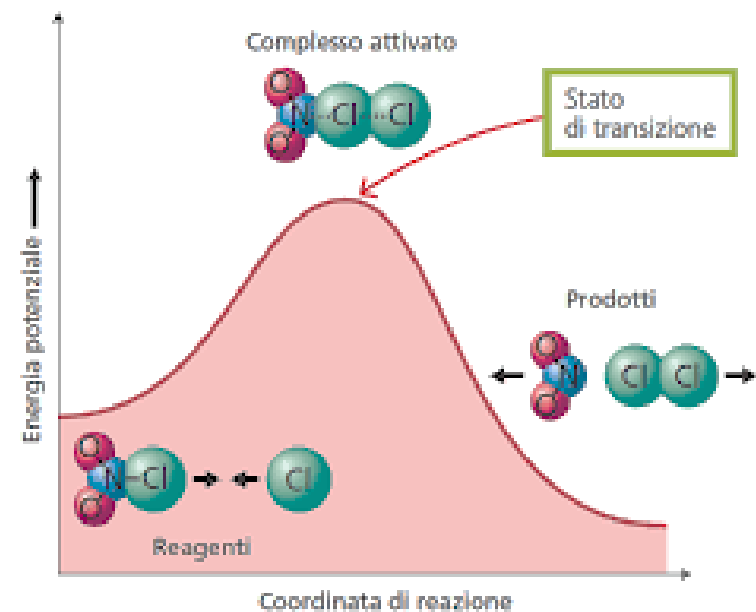
Cosa	Energia di attivazione $E_a$
Cos'è	Energia minima per avviare una reazione
Unità	Joule/mol (J/mol) o kJ/mol
Ruolo	Determina la probabilità che una reazione abbia luogo
Più alta è $E_a$	Più lenta è la reazione
Dipende da	Natura dei reagenti, stato fisico, presenza di catalizzatori
Ridotta da	Catalizzatori (abbassano $E_a$ senza consumarsi)



Angelo Agostino

# Velocità di reazione

energia di attivazione



UNIVERSITÀ  
DI TORINO



Angelo Agostino



# Velocità di reazione

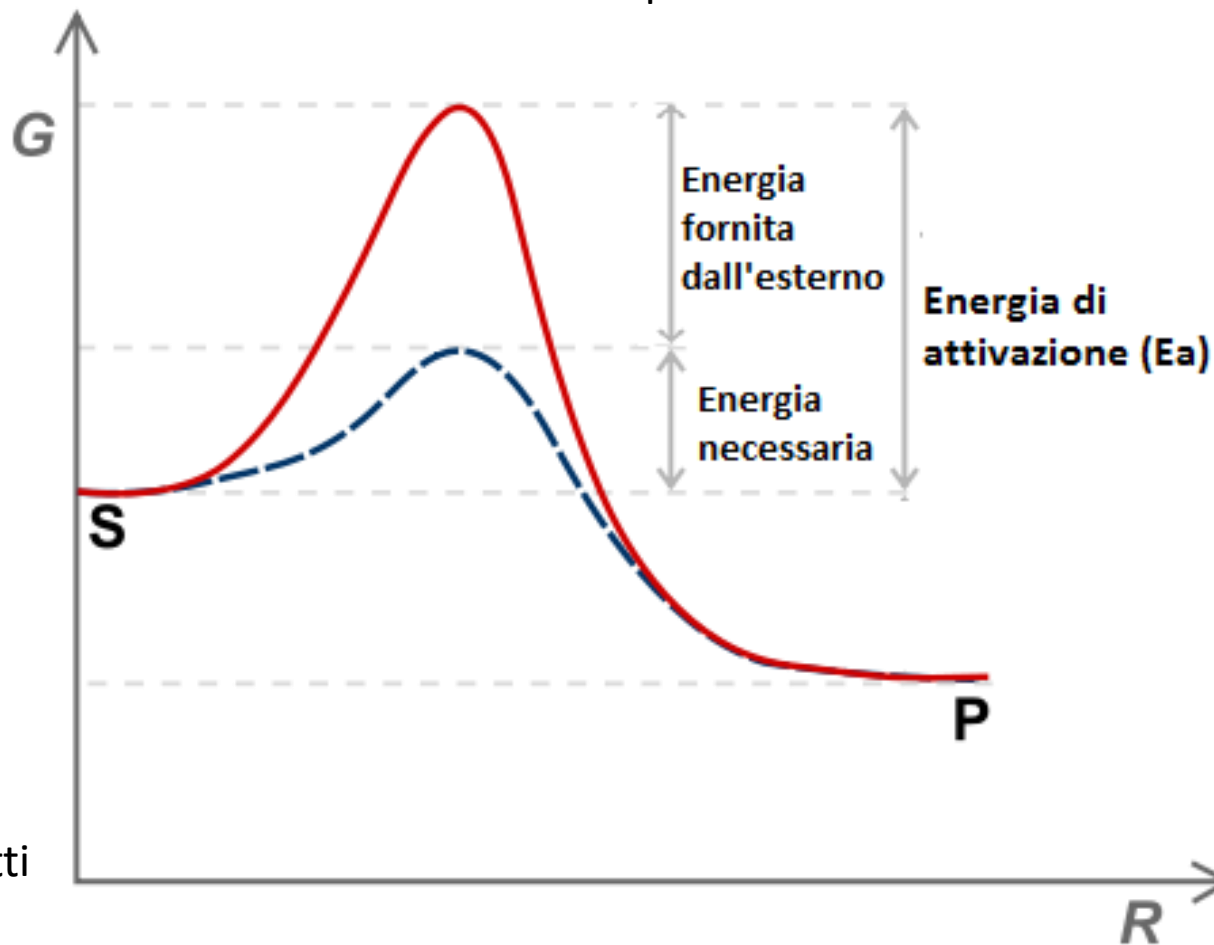
## equazione di Arrhenius

L'equazione di Arrhenius rappresenta una delle relazioni fondamentali della cinetica chimica, poiché descrive come varia la velocità di una reazione chimica al variare della temperatura. In particolare, essa fornisce un'espressione matematica per la costante di velocità  $k$  in funzione di due parametri fondamentali:

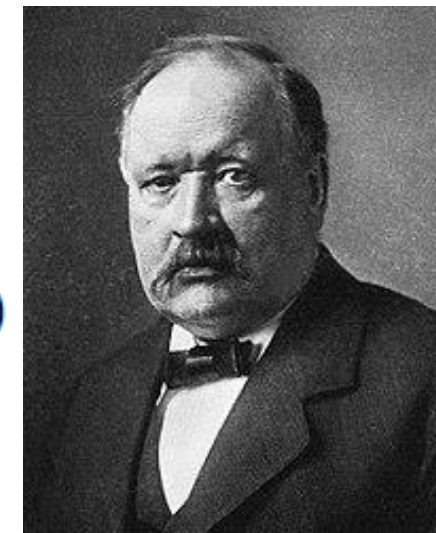
la temperatura assoluta  $T$  e l'energia di attivazione  $E_a$ . L'equazione fu proposta dal chimico svedese Svante Arrhenius nel 1889, ed è oggi un caposaldo nella comprensione del comportamento termico delle reazioni chimiche.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

- $A$  è il fattore pre-esponenziale
- $E_a$  è l'energia di attivazione
- $R$  è la costante universale dei gas perfetti
- $T$  è la temperatura in Kelvin



UNIVERSITÀ  
DI TORINO



Svante Arrhenius



Angelo Agostino



# Velocità di reazione

## equazione di Arrhenius

Il significato dell'equazione si fonda su un principio intuitivo:

affinché una reazione chimica possa avvenire, è necessario che le molecole dei reagenti si urtino con energia sufficiente per rompere i legami esistenti e formare quelli nuovi nei prodotti.

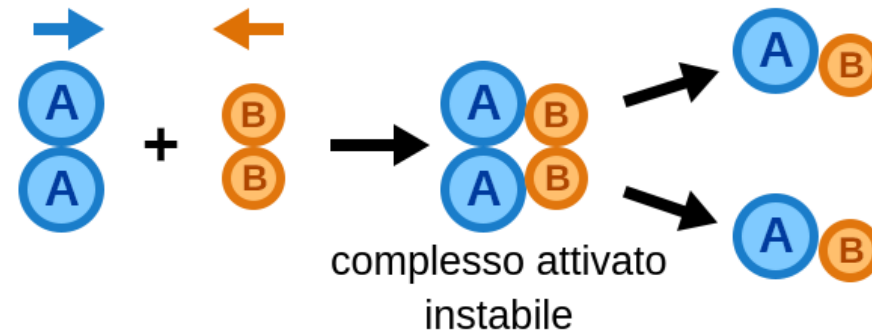
Tuttavia, non tutti gli urti tra molecole sono efficaci. Solo una parte di essi, quelli dotati di energia pari o superiore a una soglia critica – detta appunto energia di attivazione – portano effettivamente alla trasformazione chimica.

Tale energia rappresenta una barriera energetica che i reagenti devono superare per evolvere nello stato di transizione e poi nei prodotti.



UNIVERSITÀ  
DI TORINO

### Collisione efficace



### Collisione non efficace



Angelo Agostino

# Velocità di reazione

## equazione di Arrhenius

La costante di velocità **k** rappresenta una misura della rapidità con cui avviene la reazione: più è grande **k**, più veloce sarà il processo. Il termine **A**, detto fattore pre-esponenziale, riflette la frequenza degli urti e la probabilità geometrica che questi urti avvengano con il corretto orientamento per dare luogo alla reazione.

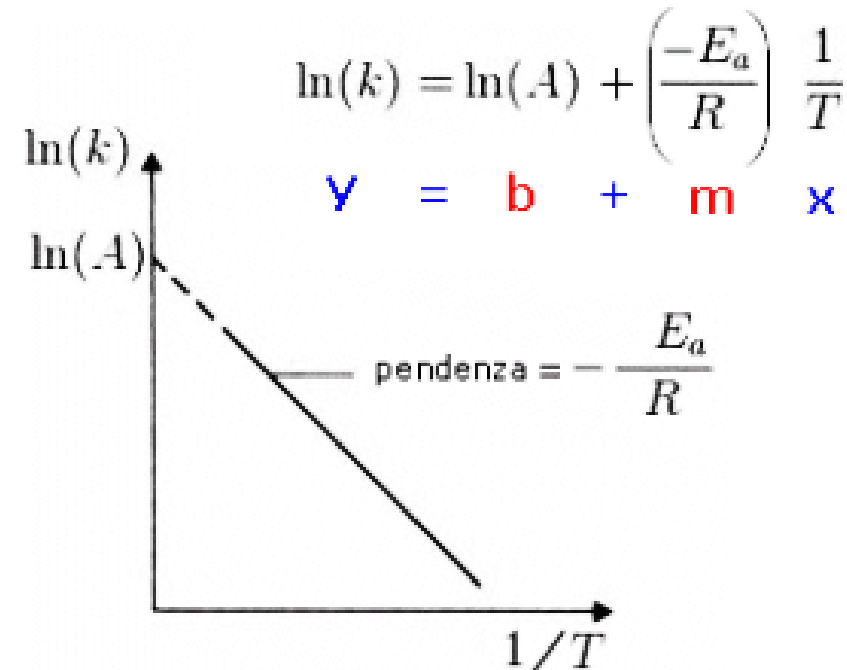
È quindi una misura della predisposizione statistica della reazione, indipendente dalla temperatura.

Il termine esponenziale  $e^{-E_a/RT}$  descrive invece la frazione di molecole che, a una data temperatura, possiedono energia sufficiente per superare la barriera di attivazione. Questa parte dell'equazione deriva dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle energie molecolari: a temperature più basse, poche molecole hanno abbastanza energia per reagire; ma all'aumentare della temperatura, la frazione di molecole con energia  $\geq E_a$  cresce rapidamente, portando a un aumento significativo di **k**.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Dal punto di vista pratico, l'equazione di Arrhenius spiega perché le reazioni chimiche sono generalmente più lente a bassa temperatura e più rapide a temperatura elevata.

Questo principio è alla base di numerose applicazioni: dalla conservazione degli alimenti al freddo, fino all'uso dei forni per accelerare cotture e trasformazioni chimiche.



UNIVERSITÀ  
DI TORINO



Angelo Agostino

# Velocità di reazione

## equazione di Arrhenius

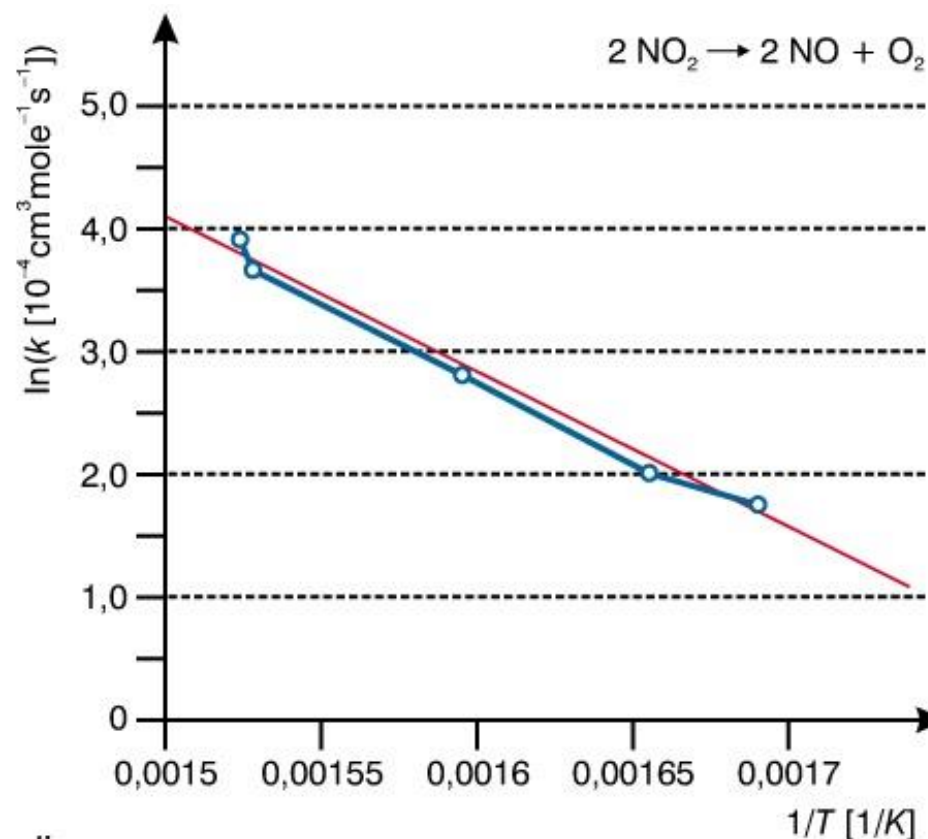
il modello di Arrhenius permette di comprendere l'effetto dei catalizzatori: questi non modificano la temperatura o la concentrazione dei reagenti, ma abbassano l'energia di attivazione necessaria per la reazione, aumentando così la frazione di molecole che riescono a reagire anche a temperature più basse. Ne consegue un aumento significativo della velocità di reazione, pur senza modificare il bilancio energetico globale.

L'equazione può essere riscritta in forma logaritmica:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Questa forma è particolarmente utile in ambito sperimentale: tracciando il grafico di  $\ln(k)$  in funzione di  $1/T$ , si ottiene una retta la cui pendenza è  $-E_a/R$  e la cui intercetta è  $\ln(A)$ .

Ciò consente di determinare l'energia di attivazione  $E_a$  in laboratorio, a partire da misure della costante di velocità a temperature diverse.



UNIVERSITÀ  
DI TORINO



Angelo Agostino

# Velocità di reazione

## catalizzatori

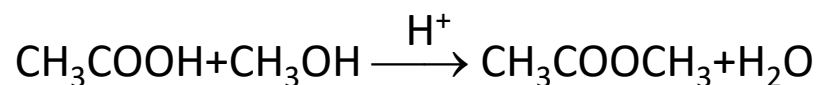


UNIVERSITÀ  
DI TORINO

### Catalisi omogenea

Il catalizzatore è nella stessa fase dei reagenti (di solito liquido o disciolto).

Es.:  $H^+$  nella reazione di esterificazione:



### Catalisi eterogenea

Il catalizzatore è in una fase diversa (es. solido con reagenti gassosi o liquidi). Spesso avviene sulla superficie del catalizzatore.

Es.: Pt o Ni nella idrogenazione degli alcheni.

### Autocatalisi

Uno dei prodotti della reazione agisce da catalizzatore  $\longrightarrow$  la reazione si auto-accelera.

Es.: reazioni redox inorganiche dove  $Mn^{2+}$  catalizza la propria formazione.

### Biocatalisi (enzimatica)

I catalizzatori sono enzimi: proteine altamente specifiche, attive a condizioni blande ( $37^\circ C$ , pH fisiologico).

Estremamente efficienti: possono aumentare la velocità di una reazione di  $10^6 - 10^{12}$  volte.



Angelo Agostino

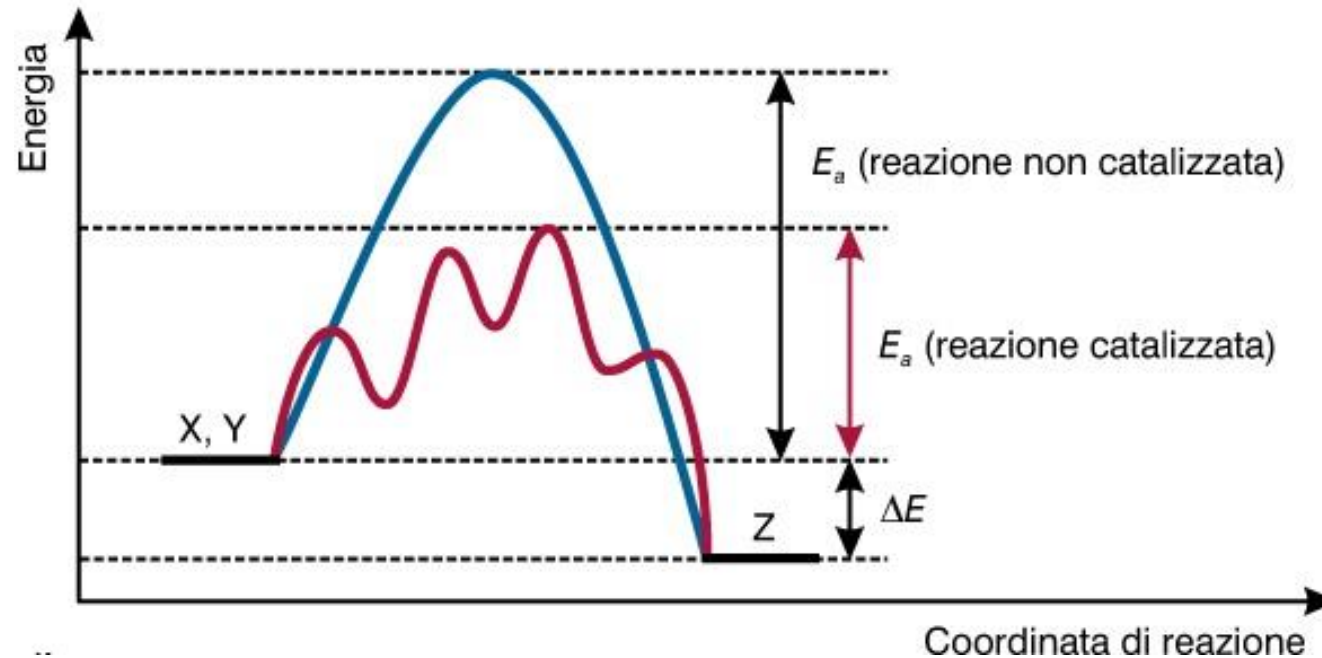
# Velocità di reazione

## catalizzatori



UNIVERSITÀ  
DI TORINO

Aspetto	Reazione non catalizzata	Reazione catalizzata
Energia di attivazione $E_a$	Alta	Più bassa
Velocità $k$	Più lenta	Più veloce
$\Delta H$ (entalpia totale)	Invariato	Invariato
Posizione dell'equilibrio	Invariata	Invariata
Tempo per raggiungere equilibrio	Lungo	Breve



Angelo Agostino



UNIVERSITÀ  
DI TORINO