

Tutorato di chimica generale

Tutor: Riva Laura



POLITECNICO
MILANO 1863



Vai sul sito: www.tutorapp.polimi.it (link in chat)

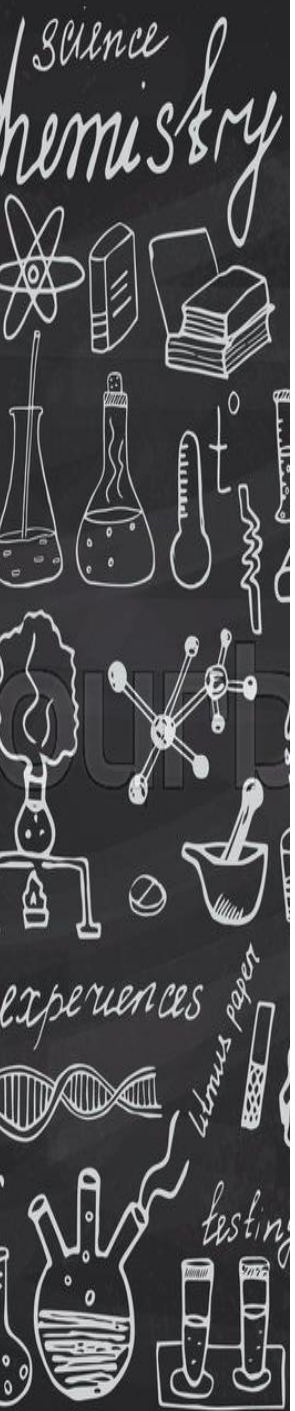
Inserisci il mio codice persona e registra la tua presenza:

10402807

O scansiona il QR code:



POLITECNICO
MILANO 1863



Cinetica chimica



POLITECNICO
MILANO 1863

CENNI TEORICI

Cinetica chimica: studia i dettagli del processo che porta il sistema da uno stato ad un altro e sul tempo impiegato.

Velocità di reazione: è rappresentata dalla variazione della concentrazione del componente preso in considerazione rispetto al tempo. Generalmente ci si riferisce alla variazione di concentrazione nel tempo dei reagenti.

La velocità di reazione dipende da:

- tipo di reazione
- natura dei reagenti
- dalla presenza o assenza di catalizzatori
- dalla temperatura t_0

Legge di velocità: definisce come la velocità di scomparsa di un reagente dipende dalla concentrazione istantanea dei reagenti.

Per la generica reazione $aA + bB \rightarrow cC + dD$, la legge di velocità assume la forma

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

dove α e β non devono essere confusi con i coefficienti stechiometrici, ma sono dei coefficienti determinati SPERIMENTALMENTE e il loro valore dipende dal meccanismo di reazione.



CENNI TEORICI

k è la costante cinetica che non dipende dalle concentrazioni ma dal tipo di reazione e da t_0 . Questa costante cambia le sue dimensioni a seconda dell'ordine di reazione.

Ordine di reazione: per una generica reazione $aA + bB \rightarrow cC + dD$, l'ordine di reazione rispetto ad un reagente è uguale all'esponente del suo termine di concentrazione nell'equazione di velocità della reazione, mentre l'ordine di reazione totale è la somma degli esponenti di tutti i termini di concentrazione nella legge cinetica. E' bene ricordare che gli ordini di reazione non coincidono necessariamente con i coefficienti stechiometrici e possono essere numeri sia interi che frazionari.

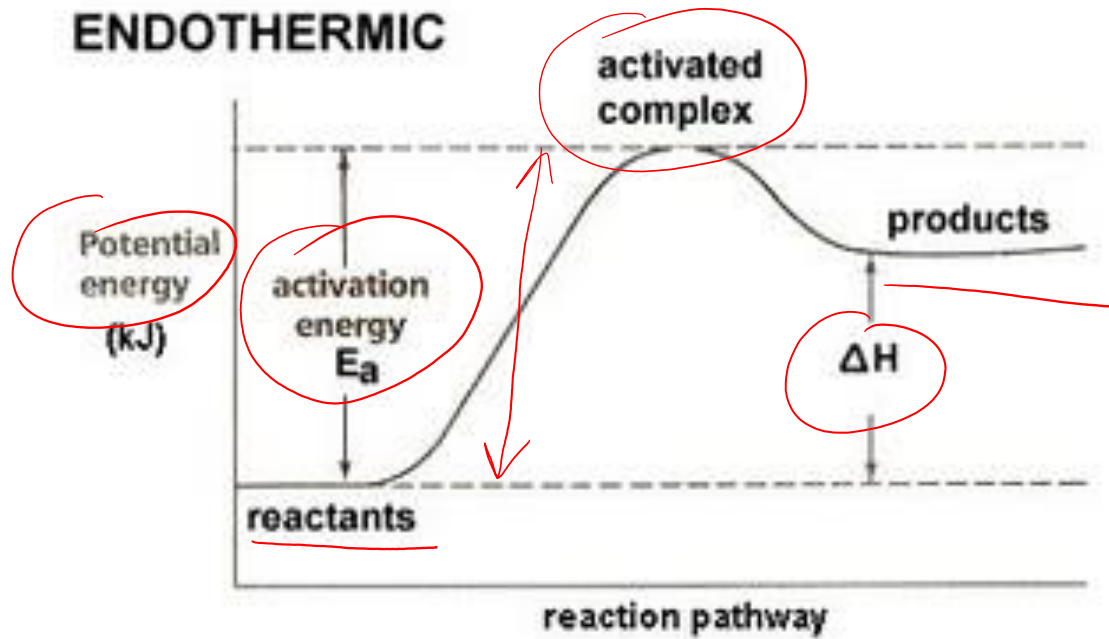
$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

Energia di attivazione (E_a): rappresenta una barriera di energia potenziale che deve essere superata affinché avvenga una reazione. Può essere definita come quantità minima di energia cinetica che devono avere gli atomi/molecole dei reagenti per consentire la rottura dei legami.

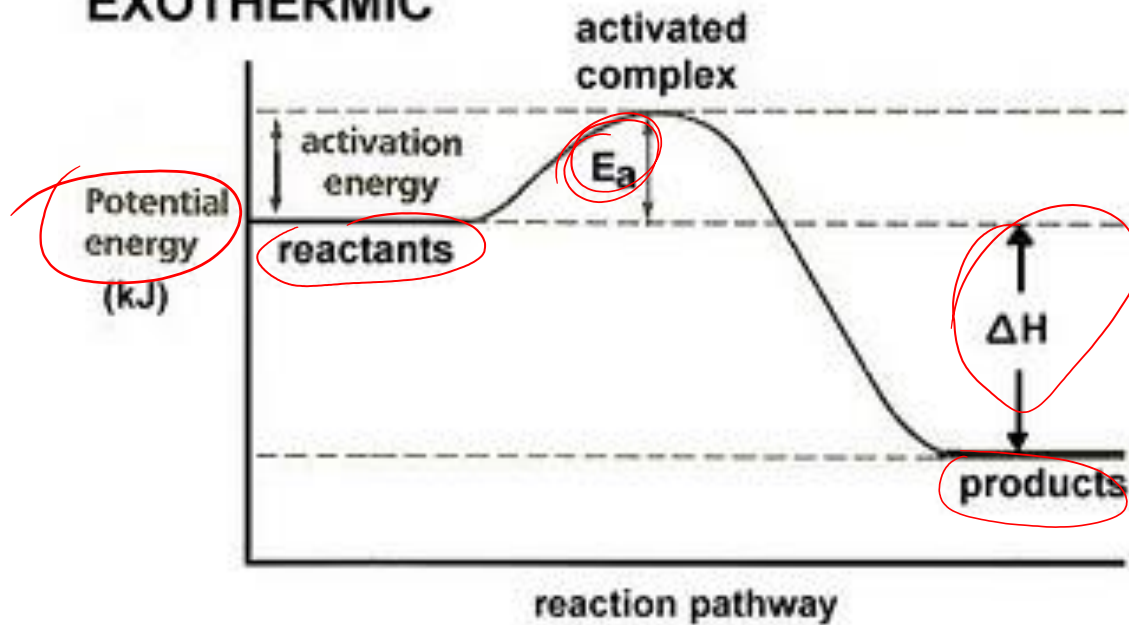
Catalizzatore: alcune reazioni hanno energia di attivazione talmente elevata che la loro velocità è tendente allo zero; si può modificare la velocità di reazione aumentando la temperatura (per reazioni endotermiche), oppure inserendo un catalizzatore, che partecipa al meccanismo di reazione senza alterare l'equilibrio termodinamico; i catalizzatori sono in grado di abbassare l'energia di attivazione dello stato di transizione, stabilizzandone la struttura instabile e favorendo la formazione dei prodotti.



ENDOTHERMIC



EXOTHERMIC



CENNI TEORICI

REAZIONI DI ORDINE ZERO

v è indipendente dalla concentrazione dei reagenti.

$$v = k$$

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

REAZIONI DI PRIMO ORDINE*

$$v = k[A]^1$$

$\alpha = 1$

$$v = \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \right]$$

$$k = \left[\frac{1}{\text{s}} \right]$$

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

o

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt$$

o

$$\frac{[A]_0}{[A]_t} = e^{kt}$$

REAZIONI DI SECONDO ORDINE

$$v = k[A][B]$$

$$v = k[A]^2$$

$\alpha \quad \beta \rightarrow \alpha + \beta = 2$

$\alpha = 2$

$$v = \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \right]$$

$$k = \left[\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right]$$

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



CENNI TEORICI

***Tempo di dimezzamento:** nelle reazioni di ordine primo, è il tempo che impiega un reagente a raggiungere la metà della sua concentrazione iniziale. E' costante per ogni reazione!

La formula per calcolarlo è la seguente:

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

Dipendenza della costante cinetica dalla temperatura: l'equazione di Arrhenius: aumentando la temperatura, aumenta anche la costante cinetica k . Questo perchè l'aumento della temperatura aumenta anche l'energia cinetica delle particelle coinvolte, che aumentano così la propria probabilità di essere coinvolte in urti efficaci piuttosto che in urti inefficaci. Aumentando la temperatura si ha quindi una maggior quantità di particelle che raggiungono l'energia di attivazione. Tutto ciò è descritto dall'**equazione di Arrhenius**.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$
$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



ESERCIZI

1. La velocità della reazione di secondo ordine $A + B \rightarrow C$
a una data temperatura è $5.00 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ quando $[A] = 2.00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ e $[B] = 1.00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Calcolare, alla medesima temperatura:
- La costante di velocità della reazione;
 - La velocità della reazione quando $[A] = 1.00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ e $[B] = 3.00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

② $v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$
 $\alpha = 1$ $\beta = 1$
 $v = 5.00 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$
 $[A] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
 $[B] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$$k = \frac{v}{[A][B]} = \frac{5.00 \text{ mol/L}\cdot\text{s}}{(2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L})(1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L})}$$

$$k = 2,50 \cdot 10^4 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$$



$$\textcircled{b} \quad v = k[A][B]$$

$$[A] = 1.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[B] = 3.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$k = 2,50 \cdot 10^4 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

$$\begin{aligned} v = k[A][B] &= 2,50 \cdot 10^4 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \cdot (1.00 \cdot 10^{-2}) \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot (3 \cdot 10^{-3}) \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ &= 0,750 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \end{aligned}$$



ESERCIZI

2. Il periodo di mezza vita dell'azometano, che si decompone secondo la seguente reazione del primo ordine:



È uguale a 53 minuti alla temperatura di 300°C. Considerando 10 g iniziali di questa sostanza, determinare quanti grammi ne rimangono dopo che sono trascorse 3.5 h.

$$t_{1/2} = 53 \text{ minuti}$$

$$t = 300^\circ \text{C}$$

$$[\text{A}]_0 = 10 \text{ g}$$

$$t = 3,5 \text{ h}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{53 \text{ min}} = 0,01307 \frac{1}{\text{min}}$$

$$\ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]_t} = k \cdot t$$



ESERCIZI

3. Una reazione generica $A_{(g)} \rightarrow B_{(g)}$ segue una cinetica del primo ordine. Scrivere la legge cinetica. Qual è il valore della costante di velocità, sapendo che $[A]$ decade a 1/10 del suo valore iniziale $[A]_0$ in un tempo $t_{1/10} = 77s$?

Legge cinetica $\rightarrow \ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$ oppure
oppure $\frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt}$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t$$

$$\frac{[A]_t}{[A]_0} = \frac{1}{10}$$

$$[A]_t = \frac{1}{10} [A]_0 \quad t_{1/10} = 77s$$

$$\ln \left(\frac{[A]_t}{[A]_0} \right) = -k \cdot t \rightarrow \ln \left(\frac{1}{10} \right) = -k \cdot (77s)$$

$$\frac{+2,3026}{77} = \frac{+k \cdot 77(s)}{77} \rightarrow k = \frac{2,3026}{77} \frac{1}{s}$$

$$K = 0,030 \text{ s}^{-1}$$



ESERCIZI

4. Una reazione chimica presenta un'energia di attivazione di 100 kJ. Utilizzare l'equazione di Arrhenius per prevedere qualitativamente come varia la velocità di reazione, o meglio, la costante cinetica, portando la temperatura da 10°C a 20°C. Determinare anche quantitativamente il rapporto tra le costanti cinetiche alle due temperature. In quale modo si può aumentare la velocità di reazione mantenendo la temperatura costante?

Equazione di Arrhenius $\rightarrow \ln(k) = \ln A - \frac{E_a}{RT}$
cost. cin. $\quad \quad \quad 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

Qualitativamente $\rightarrow k$ aumenta all'aumentare della temperatura
10°C \rightarrow 20°C

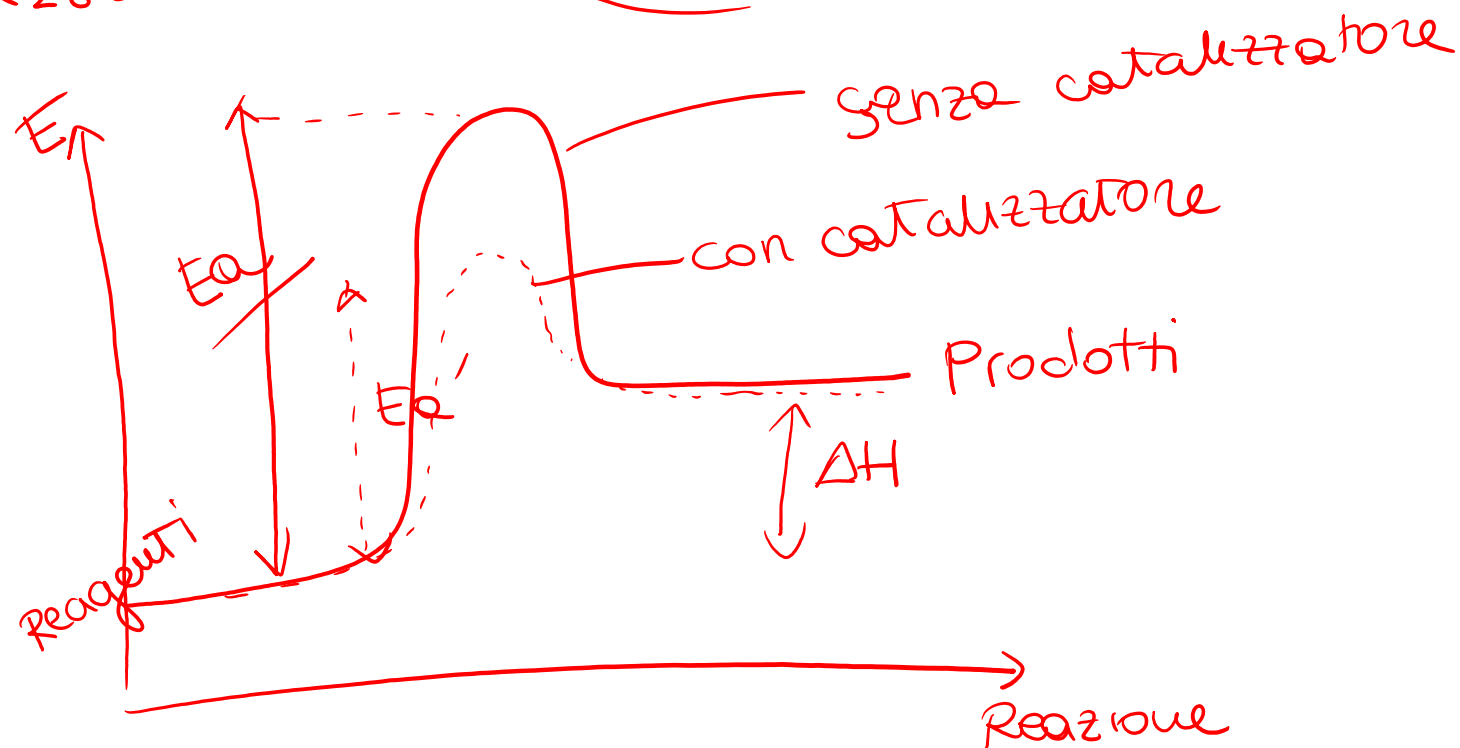
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = - \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln k(T_2) - \ln k(T_1) = - \frac{E_a}{R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \rightarrow \ln \left(\frac{k_{293\text{K}}}{k_{283\text{K}}} \right) = \frac{-100.000 \text{ J}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{283} \right)}$$



$$\ln \left(\frac{k_{293K}}{k_{283K}} \right) = 1,45$$

$$\frac{k_{293}}{k_{283}} = e^{1,45} = 4,26$$



Science
Chemistry

atom

books

flask

flask

thermometer

test tube

Bunsen burner

molecular model

mortar and pestle

pill

litmus paper

testing

5. La reazione in soluzione acquosa $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ è del primo ordine e a 298 K possiede una costante cinetica $k = 4.00 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Calcolare il tempo di dimezzamento e quanto tempo occorre affinché la concentrazione di CO_2 si riduca a 1/100 del valore iniziale.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{4,00 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = 17,3 \text{ s} \rightarrow \text{Tempo di dimezzamento}$$

$$[A]_t = \frac{1}{100} [A]_0 \rightarrow \frac{[A]_t}{[A]_0} = \frac{1}{100} \quad \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = k \cdot t$$

$$\searrow \frac{[A]_0}{[A]_t} = 100$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = k \cdot t \rightarrow \ln(100) = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot t$$

$$t = \frac{\ln 100}{4.00 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = 115 \text{ s}$$

ESERCIZI

6. Alla temperatura di 550°C la reazione in fase gassosa $\text{CH}_4 + 2 \text{S}_2 \rightleftharpoons \text{CS}_2 + 2 \text{H}_2\text{S}$ ha una costante cinetica pari a $k_1 = 1.11 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$, mentre alla temperatura di 625°C la costante cinetica è uguale a $k_2 = 6.40 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$. Calcolare l'energia di attivazione della reazione.

Equazione di Arrhenius

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln\left(\frac{1.11 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}}{6.40 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}}\right) = -\frac{E_a}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} \cdot \left(\frac{1}{823 \text{ K}} - \frac{1}{898 \text{ K}} \right)$$

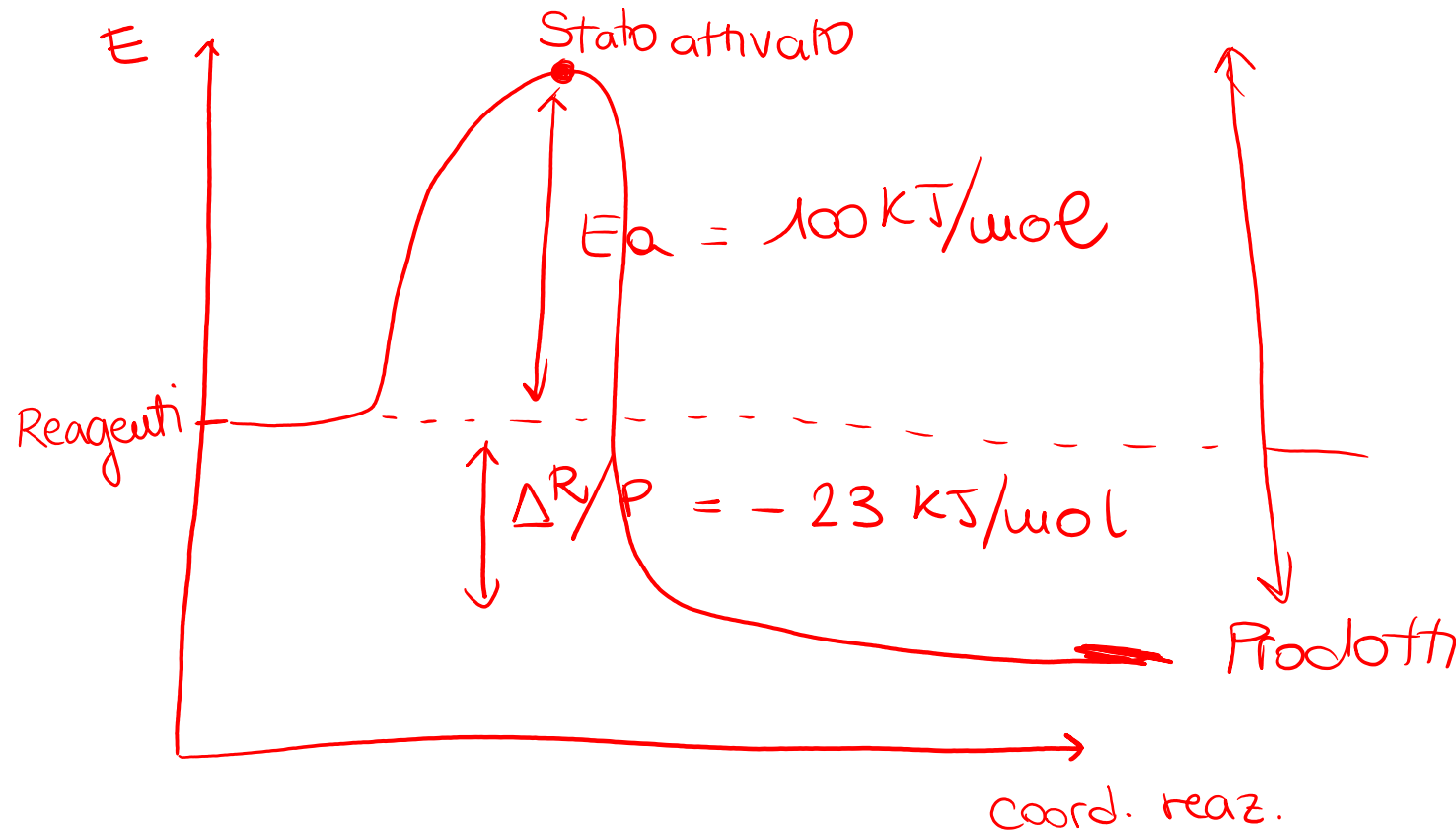
$$+1.75 = +\frac{E_a}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} \cdot 1.015 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{K}}$$

$$E_a = \frac{1.75}{1.22 \cdot 10^{-5}} = 143.442 \text{ J/mol} = 1.4 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$



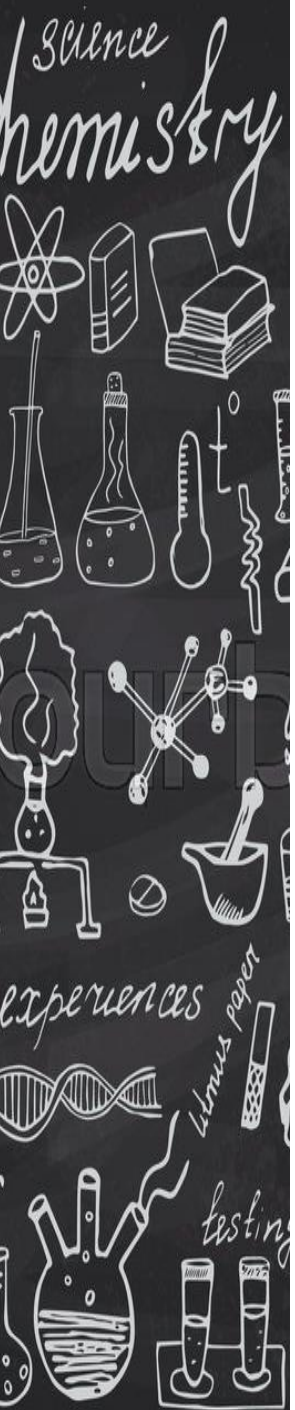
ESERCIZI

7. Per la reazione $2 \text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$ l'energia di attivazione è pari a 100 kJ/mol , mentre la differenza energetica fra reagenti e prodotti è pari a -23 kJ/mol . Rappresentare schematicamente il profilo dell'energia per questa reazione. Qual è l'energia di attivazione per la reazione inversa?



$$E_a(\text{reazione inversa}) = 100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 23 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$
$$= 123 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$





Per domande e chiarimenti:

laura2.riva@polimi.it



POLITECNICO
MILANO 1863