

# Cinetica Chimica

- Velocità di reazione

Fattori che la influenzano: T e catalizzatori

- Energia di attivazione e modelli collisionali di reazioni
- Meccanismi di reazione (cenni)

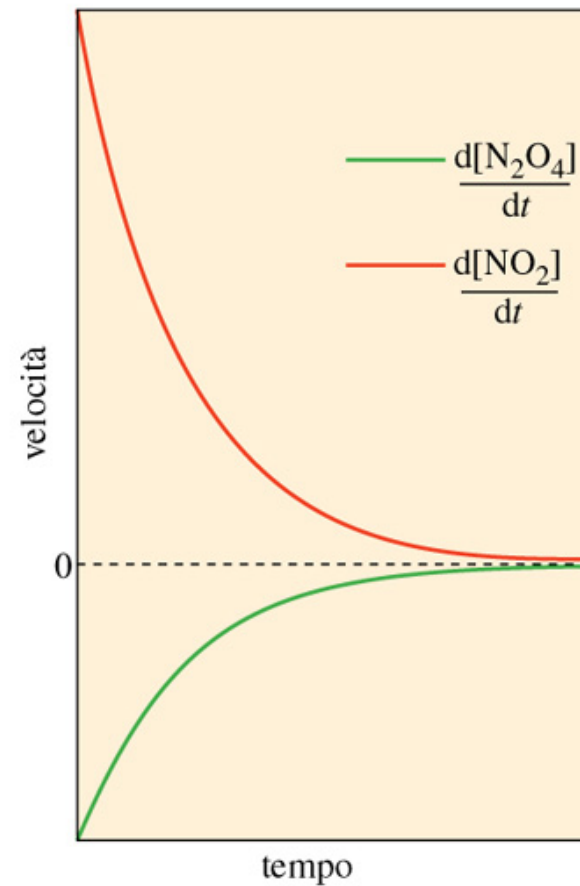
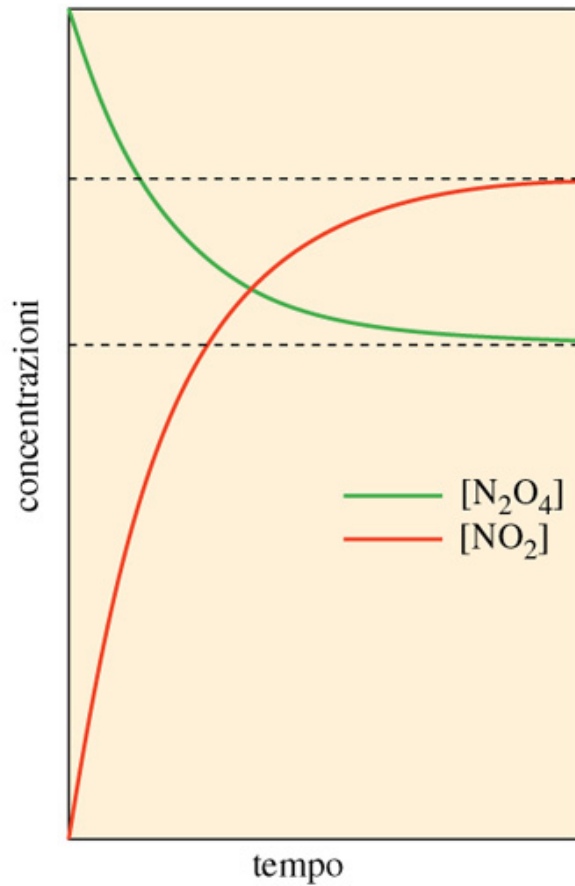
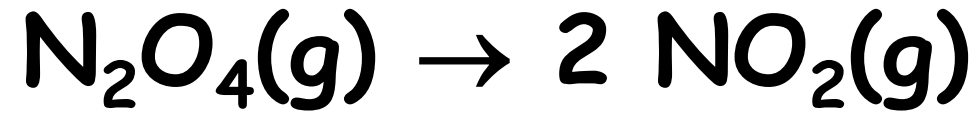
# Cinetica chimica = studio velocità e meccanismo di reazione

Per la termodinamica conta solo la "stabilità" relativa dello stato finale e di quello iniziale di una reazione.

La velocità di una reazione chimica dipende dal percorso della reazione, da quali legami si rompono, quali si formano e in quale ordine, quali intermedi si formano, etc.

- Ha importanza applicativa industriale.
- Contiene informazioni fondamentali per la comprensione dei meccanismi di reazione

**Velocità di reazione** =  $v$  = variazione  
delle concentrazioni nel tempo



- v** scomparsa reagenti (negativa) =  $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt}$
- v** comparsa prodotti: (positiva) =  $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$

# Velocità di reazione per reazione generica

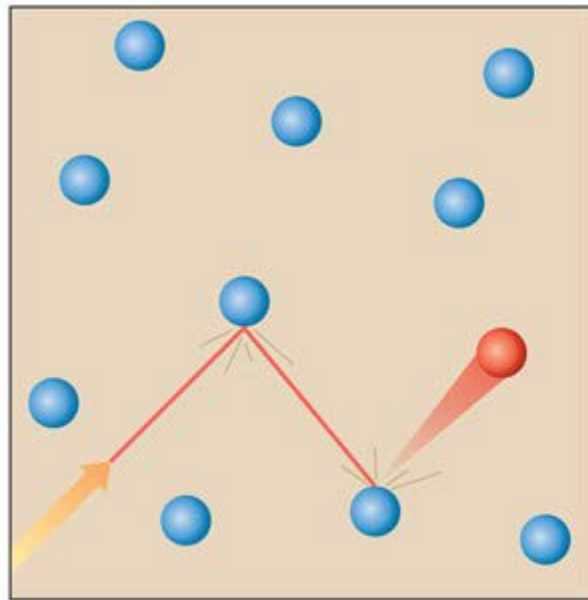


$$\text{velocità} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

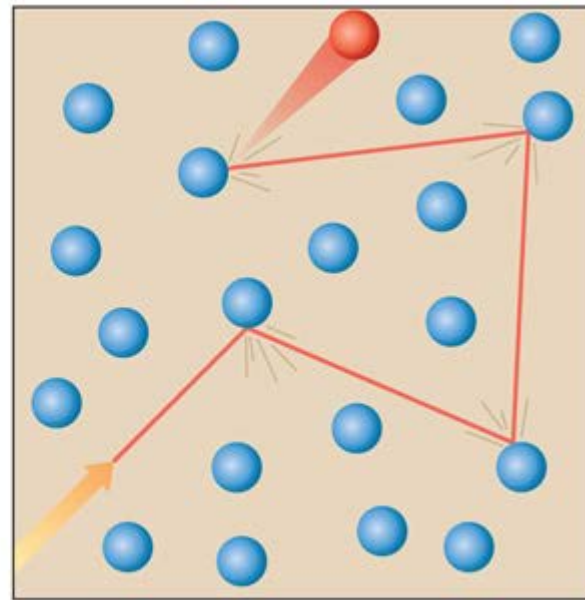
Variazione in funzione del tempo, della concentrazione di reagenti e prodotti, normalizzando per i coefficienti stechiometrici

# Velocità di reazione e concentrazione

Se le **reazioni avvengono per collisione fra molecole**, aumentando la concentrazione cresce anche il numero di urti: la **velocità di reazione cresce all'aumentare della concentrazione dei reagenti**.

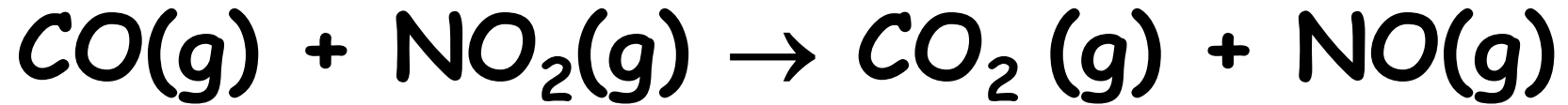


(a)



(b)

# Velocità di reazione e modello collisionale



Se la reazione avviene per urti tra una molecola di CO ed una di NO<sub>2</sub>,  $\Rightarrow$  la velocità di reazione aumenta linearmente con la concentrazione di ciascuno dei due reagenti. Risulta plausibile

un'equazione cinetica come:  $v = k [\text{CO}] [\text{NO}_2]$

con  $k \equiv$  costante cinetica o velocità specifica

Questa particolare reazione è del 1° ordine, tanto rispetto a CO che a NO<sub>2</sub>, e del 2° ordine globale (1+1).

# Velocità e ordine di reazione



$$v = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} \quad \text{equazione cinetica}$$

$k$  costante cinetica ( di velocità)

$\alpha$  ordine della reazione rispetto al reagente A

$\beta$  ordine della reazione rispetto al reagente B

$\alpha + \beta$  ordine totale della reazione

L'ordine di reazione (esponente a cui è elevata la conc. di una specie) è determinato sperimentalmente: dipende dal meccanismo e non è, in generale, prevedibile dalla stechiometria della reazione.

# Equazioni e costanti cinetiche per alcune reazioni

Reazione	equazione cinetica*	Temperatura† (K)	k cinetica
<b>Fase gas</b>			
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{HI}$	$k[\text{H}_2][\text{I}_2]$	500 600 700 800	$4.3 \times 10^{-7} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ $4.4 \times 10^{-4}$ $6.3 \times 10^{-2}$ 2.6
$2 \text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$k[\text{HI}]^2$	500 600 700 800	$6.4 \times 10^{-9} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ $9.7 \times 10^{-6}$ $1.8 \times 10^{-3}$ $9.7 \times 10^{-2}$
$2 \text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{N}_2\text{O}_5]$	298 318 328 338	$3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $5.1 \times 10^{-4}$ $1.7 \times 10^{-3}$ $5.2 \times 10^{-3}$
$2 \text{N}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	1000 1050	$0.76 \text{ s}^{-1}$ 3.4
$2 \text{NO}_2 \longrightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$	$k[\text{NO}_2]^2$	573	$0.54 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow 2 \text{CH}_3$	$k[\text{C}_2\text{H}_6]$	973	$5.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
cyclopropane $\longrightarrow$ propene	$k[\text{cyclopropane}]$	773	$6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
<b>Soluzione acquosa</b>			
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	$k[\text{H}^+][\text{OH}^-]$	298	$1.5 \times 10^{11} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$	$k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$	298	$2.8 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}][\text{H}^+]$	298	$1.8 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

\*For the unique instantaneous rate.

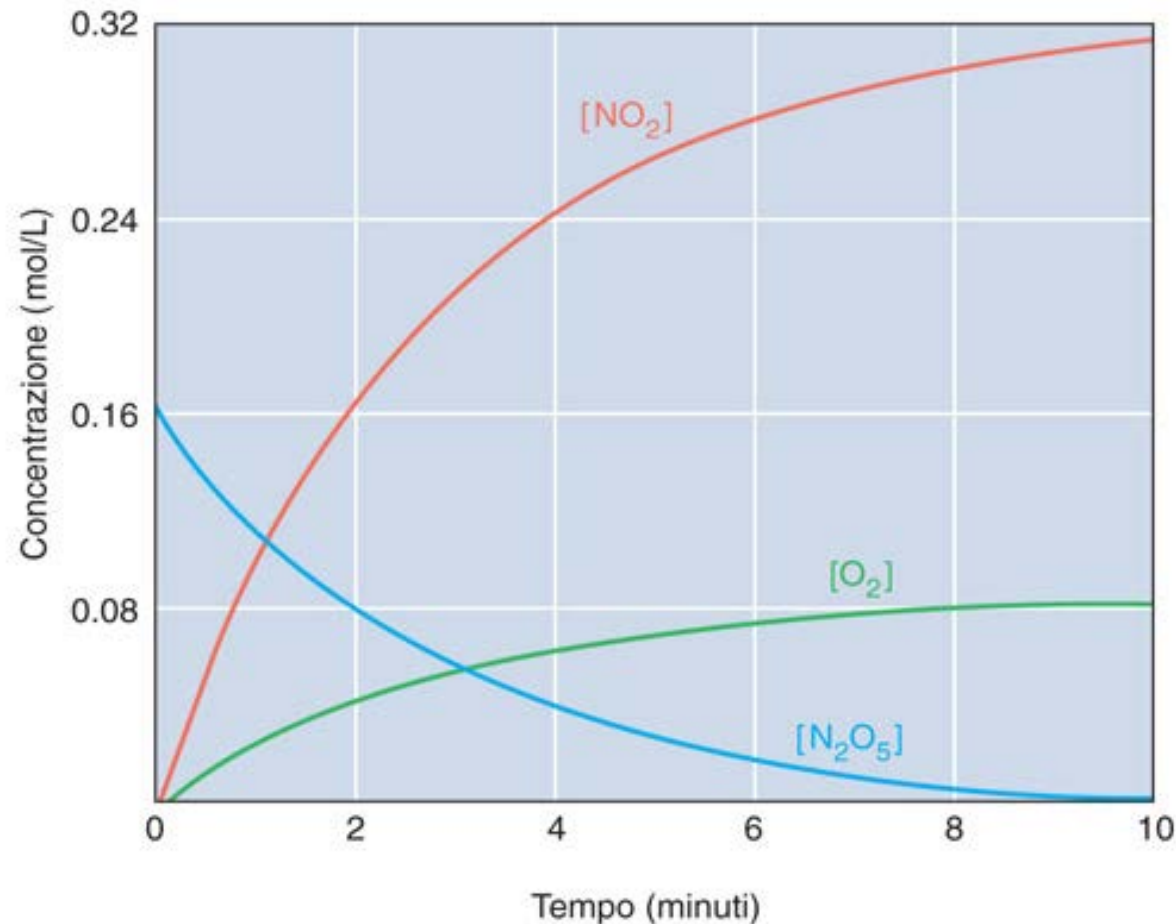
†Three significant figures.



## Determinazione k ed equazione cinetica:



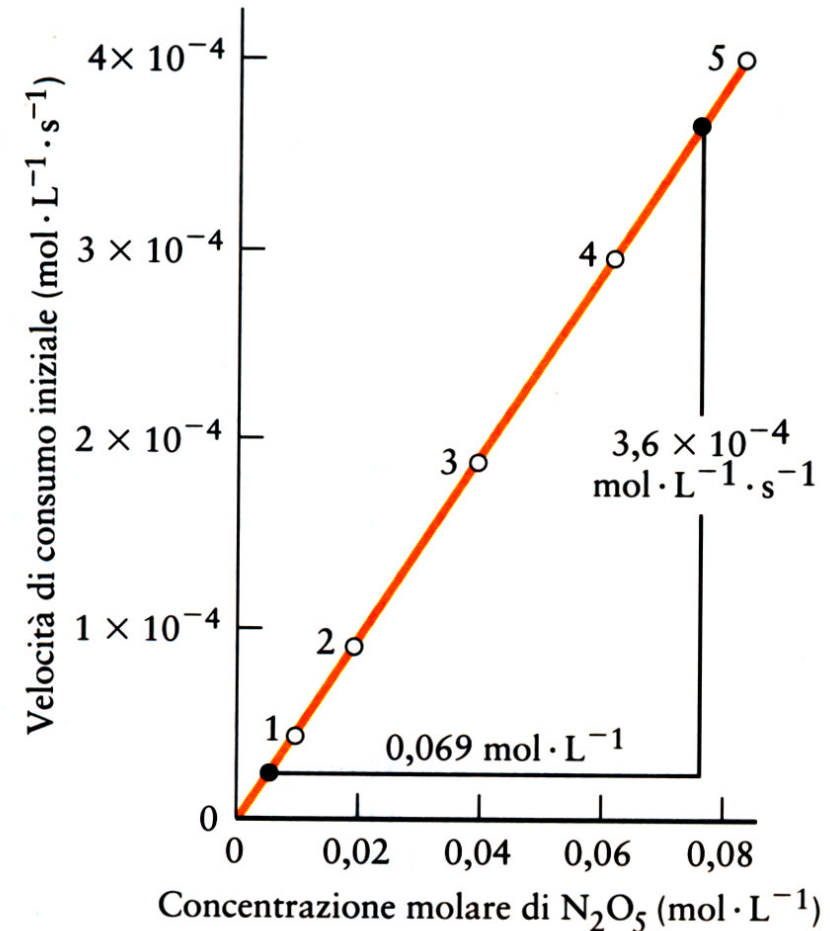
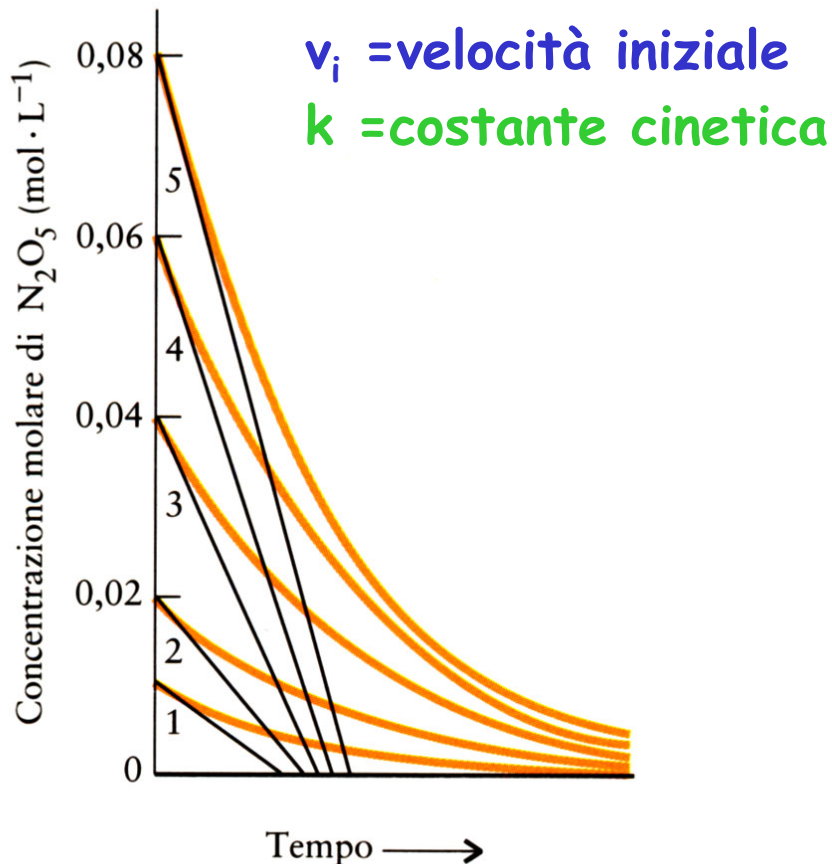
Studio delle variazioni sperimentali di concentrazione in funzione del tempo:



# Determinazione k e equazione cinetica:



Si verifica che si tratta di un'equazione cinetica del  
1° ORDINE:  $v_i = k[\text{N}_2\text{O}_5]$

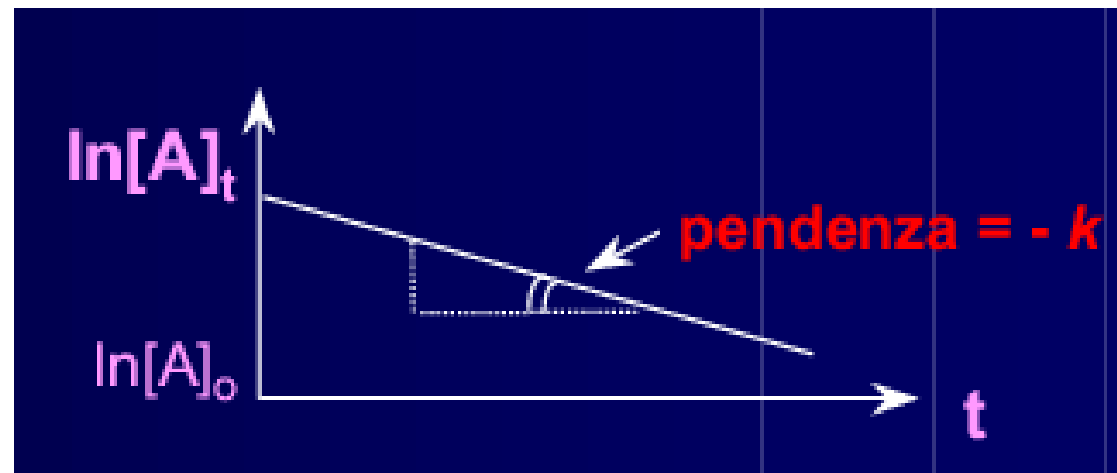


# Reazioni del 1° ordine: forma integrata

$A \rightarrow \text{prodotti}$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt \Rightarrow \int_{[A]^o}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt$$

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]^o$$



# Tempo di dimezzamento ( $t_{0.5}$ ) per reazioni del 1° ordine

$$\ln[A] = \ln[A_0] - k t \quad [A]_{t_{0.5}} = \frac{1}{2}[A_0]$$

$$\ln \frac{1}{2}[A_0] = \ln[A_0] - k t_{0.5}$$

$$\ln \frac{[A_0]2}{[A_0]} = k t_{0.5} \quad t_{0.5} = \frac{\ln 2}{k}$$

indipendente da  
[A<sub>0</sub>] per 1°  
ordine

ordine di reazione e k cinetica normalmente incogniti: si studia la cinetica per determinarli

molte reazioni di decadimento nucleare hanno cinetiche del 1° ordine e quindi  $t_{0.5}$  è indipendente dalla  $[A_0]$  e da  $[A]$ : v dipende da instabilità intrinseca della specie, non da urti con altre specie. Ad es.:  $^{13}\text{N} \rightarrow ^{13}\text{C} + ^0\beta$

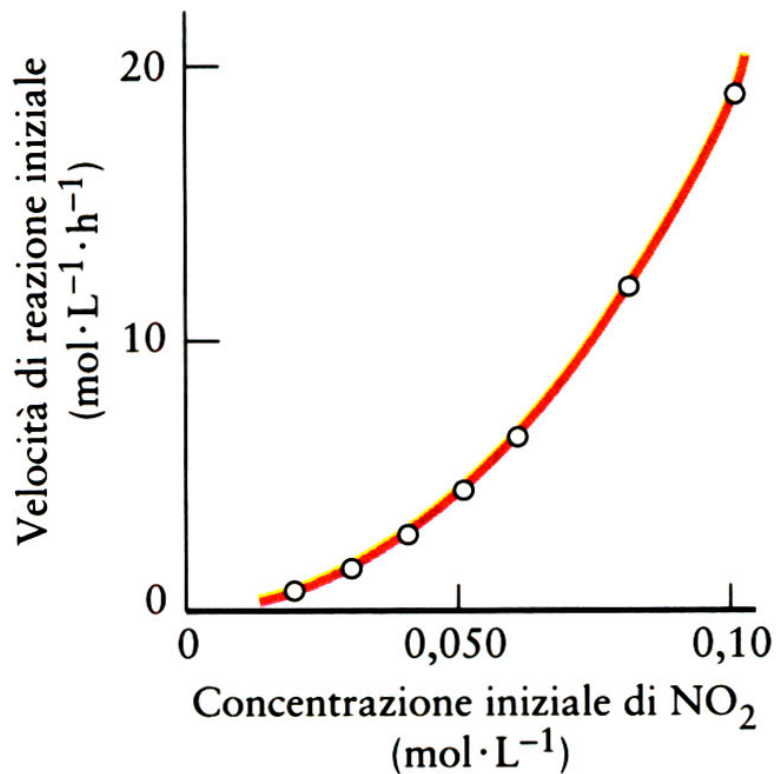
# Reazioni del 2° ordine



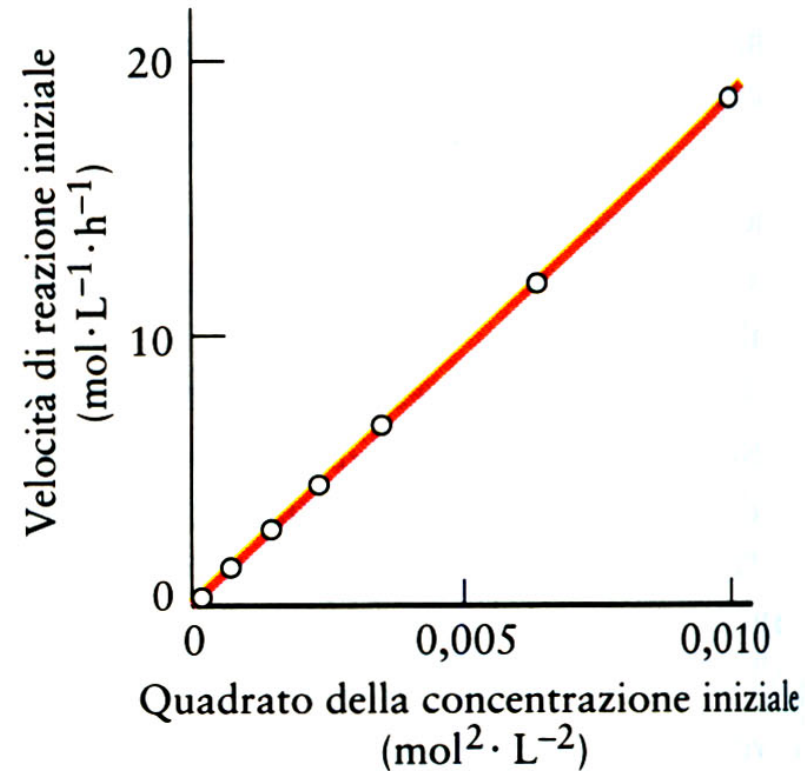
Per questa reazione sperimentalmente si osserva

$$v = k [\text{NO}_2]^2$$

$k$  costante di velocità



(a)



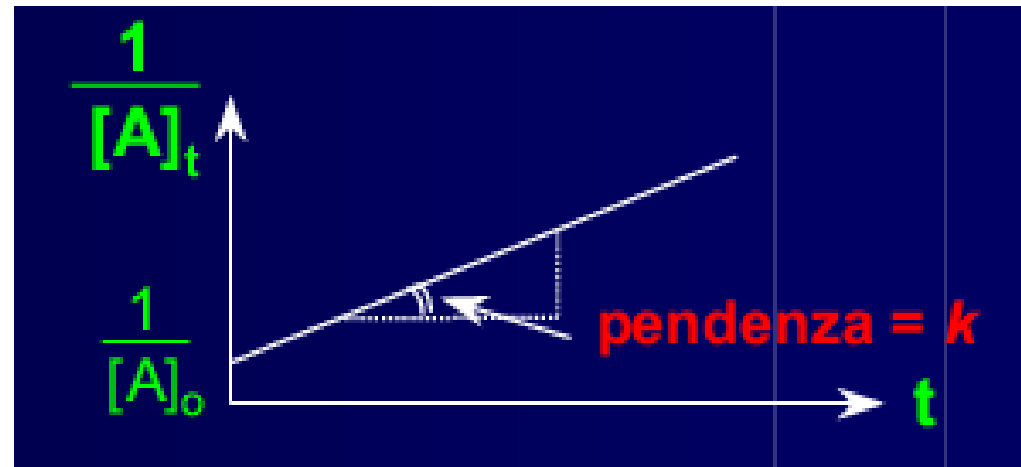
(b)

# Reazioni del 2° ordine: forma integrata

a  $A \rightarrow$  prodotti

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \cdot dt \quad \Rightarrow \quad \int_{[A]^\circ}^{[A]} \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int_0^t dt$$

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



## Tempo di dimezzamento ( $t_{0.5}$ ) per reazioni del 2°ordine

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + k t \qquad [A]_{t_{0.5}} = \frac{1}{2} [A_0]$$

$$\frac{2}{[A_0]} = \frac{1}{[A_0]} + k t_{0.5}$$

$$\frac{1}{[A_0]} = k t_{0.5} \qquad t_{0.5} = \frac{1}{k[A_0]} \qquad \text{è inversamente } \propto \text{ ad } [A_0]$$

# Reazioni chimiche e atti reattivi elementari

Le reazioni chimiche sono spesso complesse:  
sono **successioni di più reazioni elementari (stadi)**.

Le reazioni elementari avvengono per **collisione tra molecole (ioni, atomi...) ~ in un singolo atto reattivo**, come indicato dall'equazione chimica.

**Solo per tali reazioni la stechiometria determina direttamente l'equazione cinetica**

**Molecolarità** = nr. di molecole che intervengono in una data reazione elementare. 3 = max. valore sperimentale.



# Reazioni elementari

Monomolecolari  $A \rightarrow B$  con  $v = k[A]$



$$v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

\* molecola eccitata

Bimolecolari  $A+B \rightarrow C$  con  $v = k[A][B]$

collisione tra 2 molecole: le più frequenti



$$v = k[\text{NO}][\text{O}_3]$$

Trimolecolari  $A+B+C \rightarrow D$  con  $v = k[A][B][C]$

collisioni tra 3 molecole: rare, poco probabili

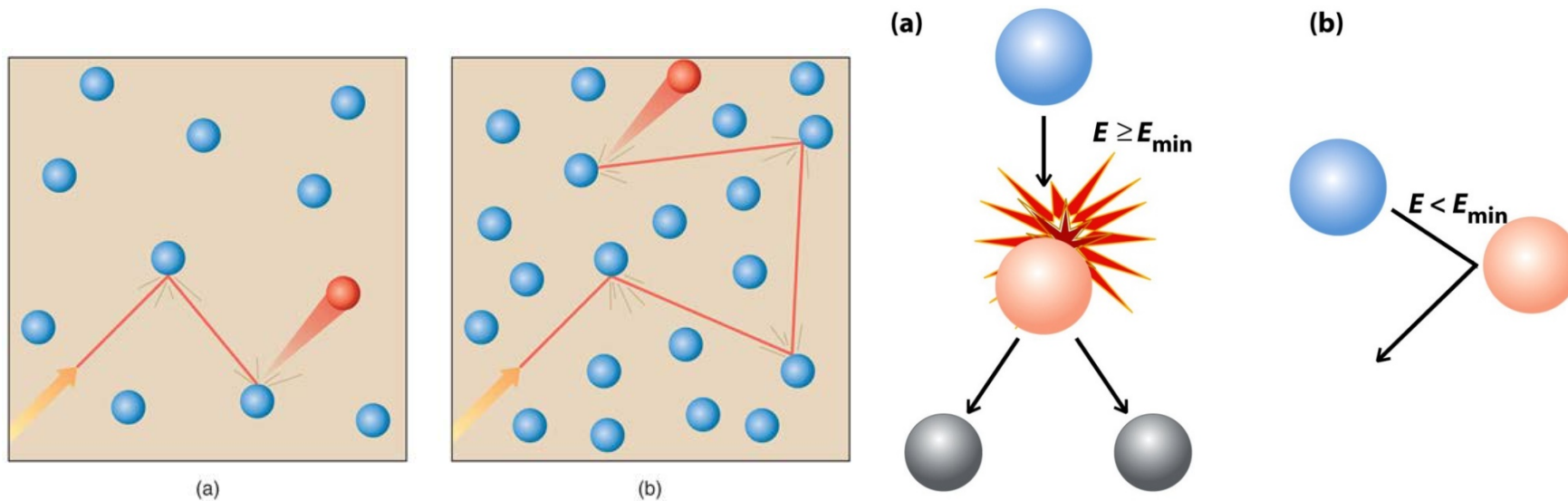


$$v = k[\text{I}]^2[\text{Ar}]$$

# Fattori che determinano $v$ di reazione

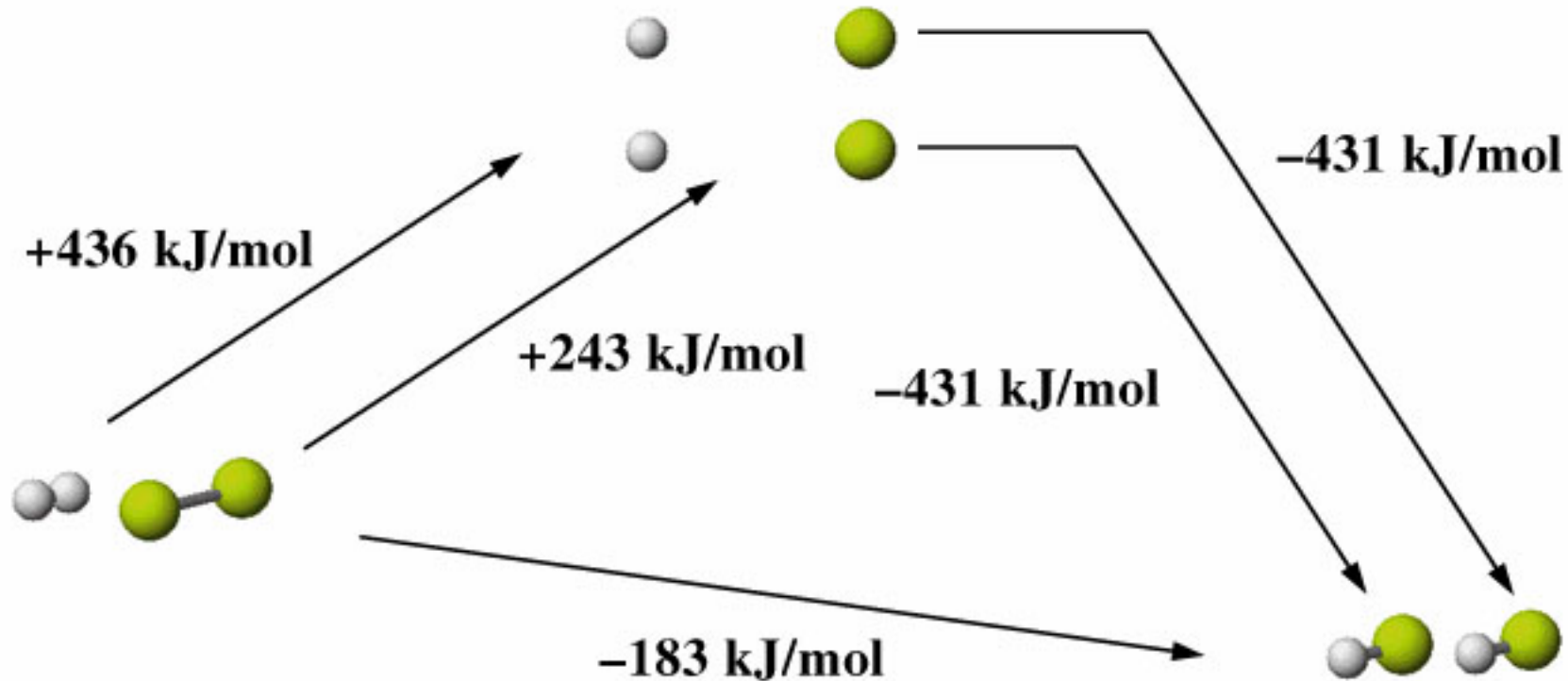
Teoria delle collisioni (urti): la reazione consegue da urti fra le molecole.

$v$  di reaz.  $\propto$  a concentrazione e al nr di urti.



Non tutti gli urti sono efficaci: urti necessari, ma non sufficienti. In seguito ad un urto si possono formare i prodotti - ma possono anche preservarsi i reagenti !

# $\Delta H^\circ$ di reazione, rottura e formazione di legami, e cinetica chimica

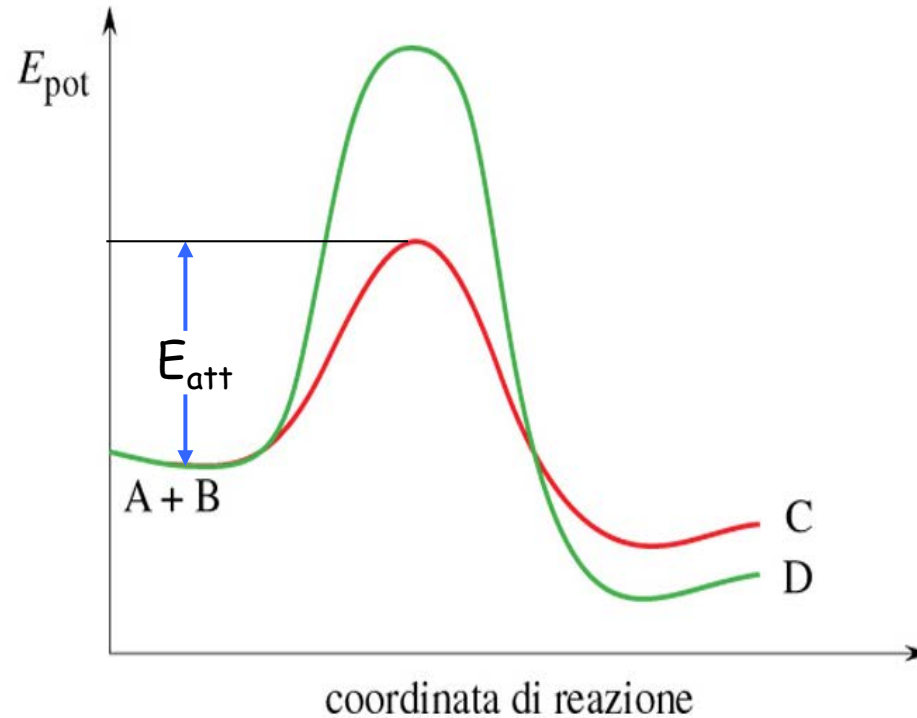


Affinché gli urti siano efficaci, dei legami devono rompersi, altri legami devono formarsi! Come? In che ordine?

# Energia di attivazione e $\Delta H_{\text{reaz}}$

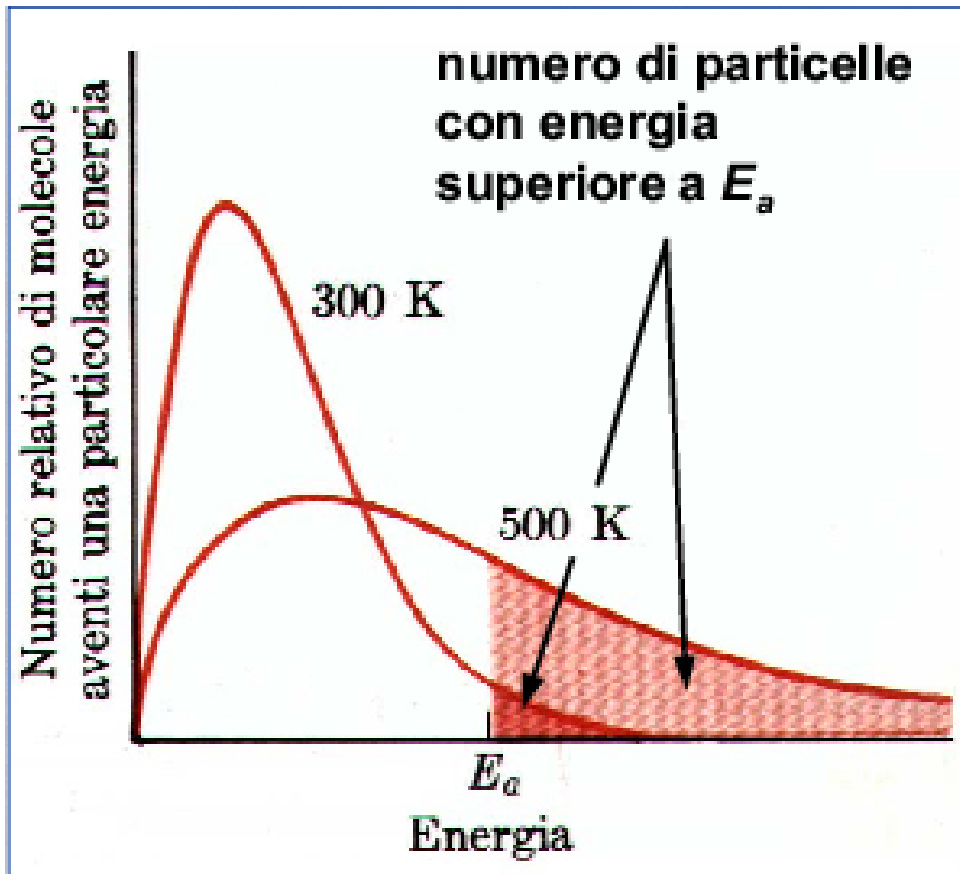
La barriera di energia affinché un urto possa essere efficace è detta **energia di attivazione**

## Confronto



La reazione  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$  è **cineticamente favorita** ( $E_{\text{att}}$  più piccola); la reazione  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$  è **favorita termodinamicamente** ( $\Delta E_{\text{int}} \approx \Delta H_{\text{reaz}}$  più favorevole)

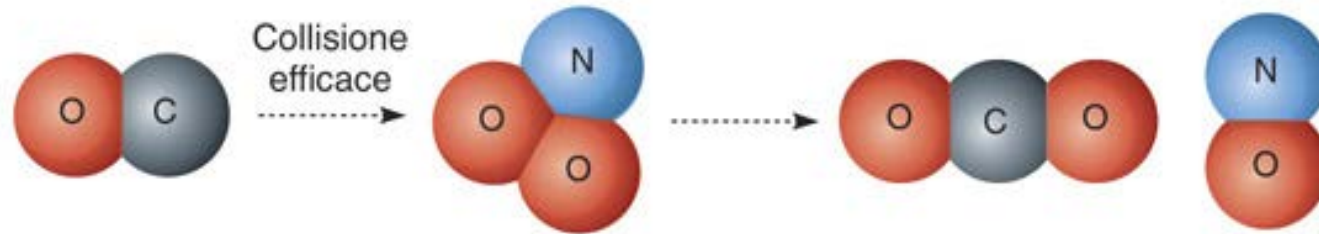
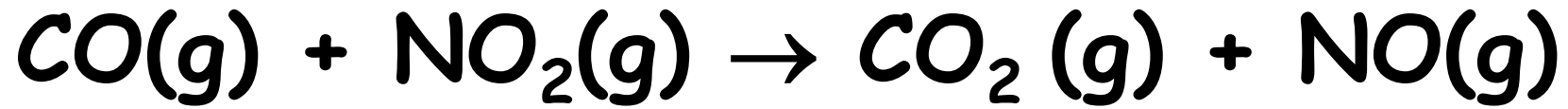
# Urti efficaci: dipendenza da T



$$\frac{N_a}{N_{tot}} = \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$$

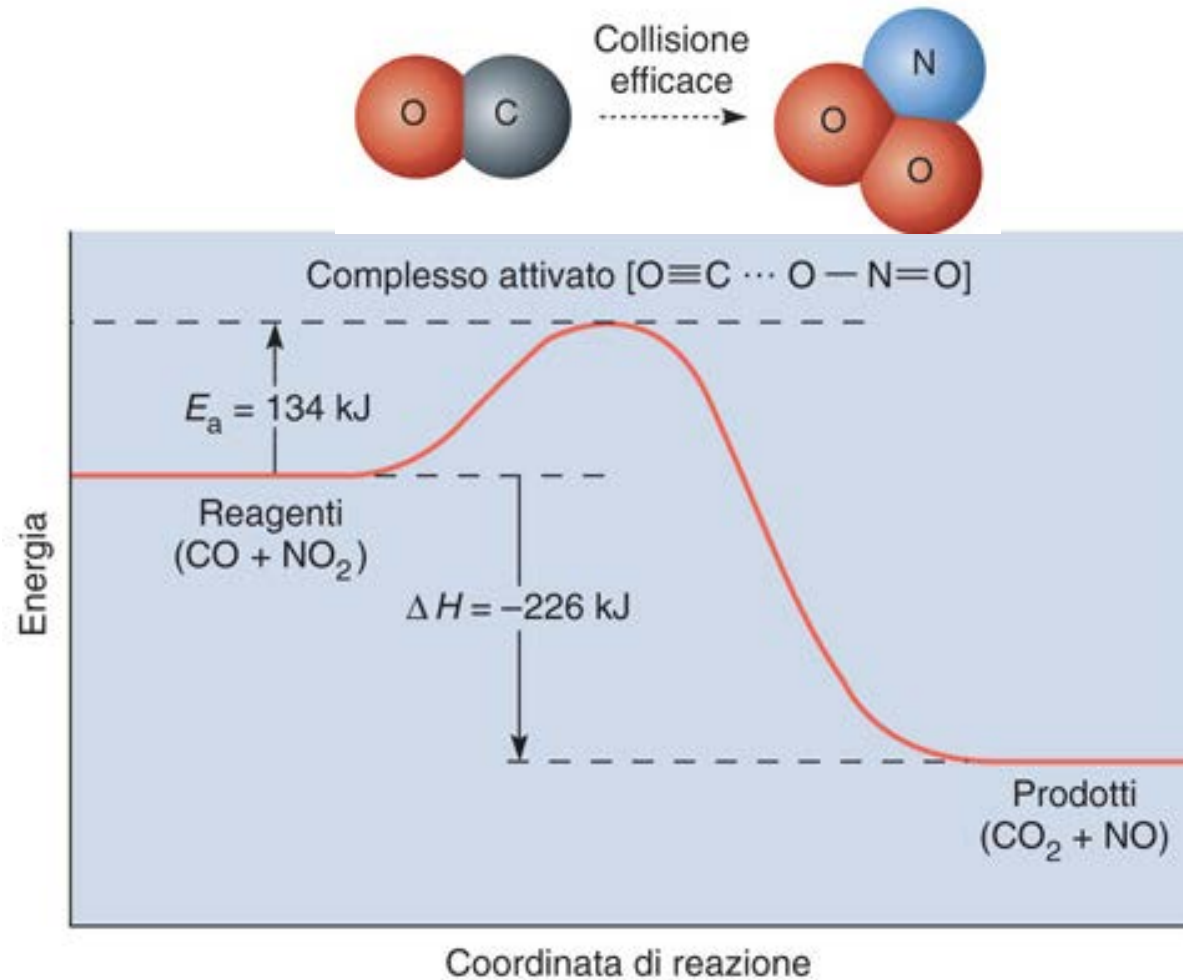
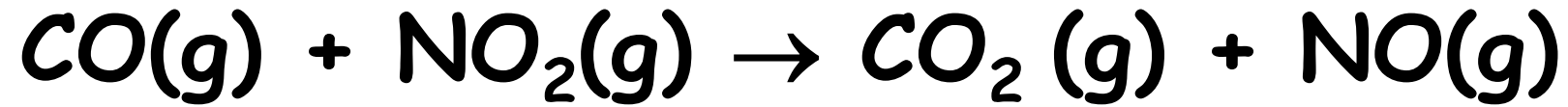
All'aumentare di T aumenta il numero di molecole con  $E_{cin} > E_a$  (dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità molecolari)

# Urti efficaci



Fattore orientazione relativa: oltre ai **requisiti energetici** ci sono anche **requisiti geometrici** affinché un urto sia efficace.

# Urti efficaci e complesso attivato



**complesso attivato  $\cong$  stato di transizione**

# Equazione di Arrhenius

Equazione sperimentale, verificata per moltissime reazioni:

Svante Arrhenius (1887)

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

$$\ln k = \ln A - E_a / R(1/T)$$

Fattore pre-esponenziale  
(di frequenza)

Energia di attivazione kJ/mol

$$R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

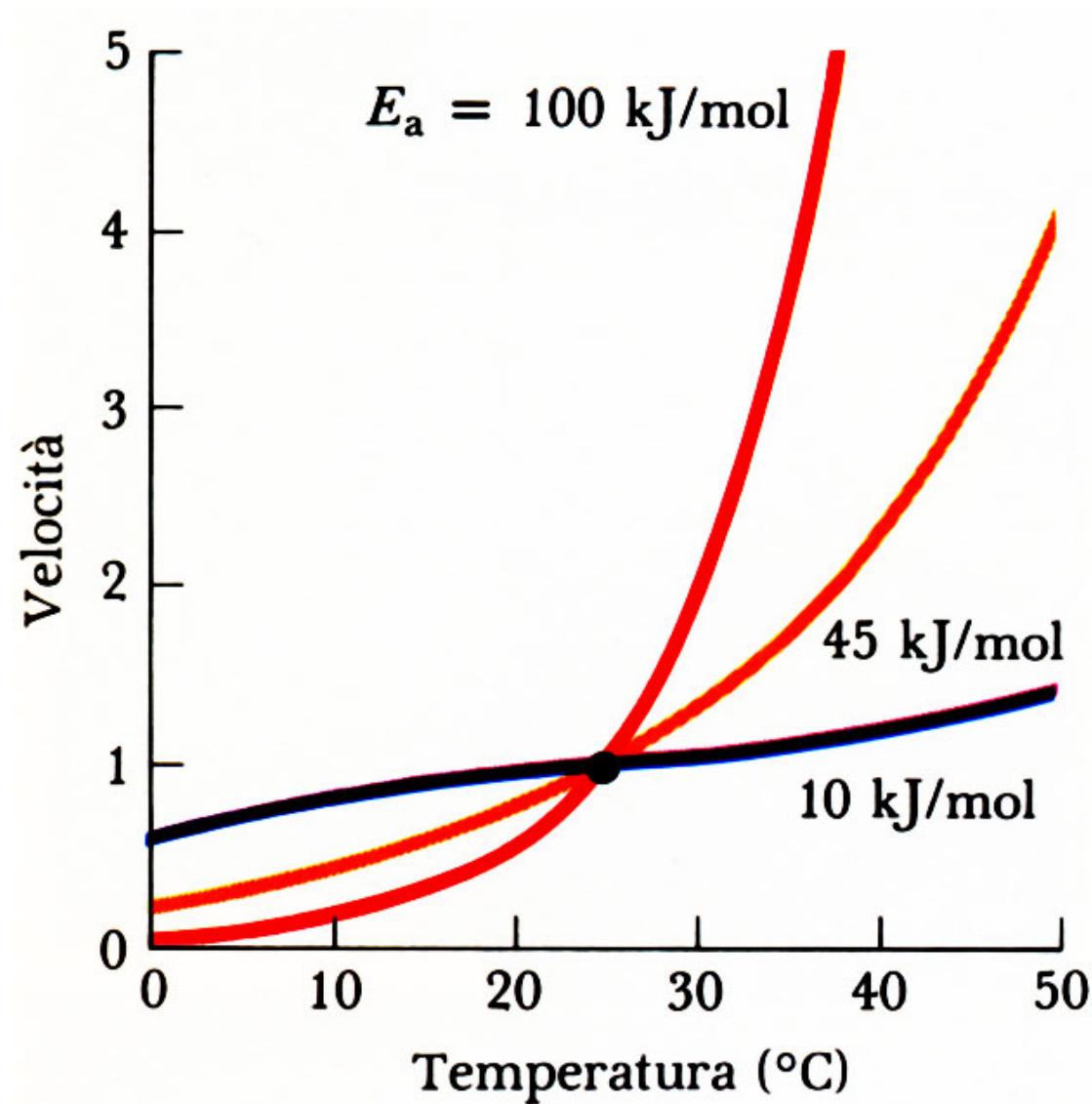
$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

La  $k$  cinetica (anche velocità specifica) cresce all'aumentare di  $T \Rightarrow$  la velocità di reazione aumenta con  $T$

$A$  = fattore di frequenza o fattore sterico (legato ai requisiti geometrici affinché si abbiano urti efficaci)

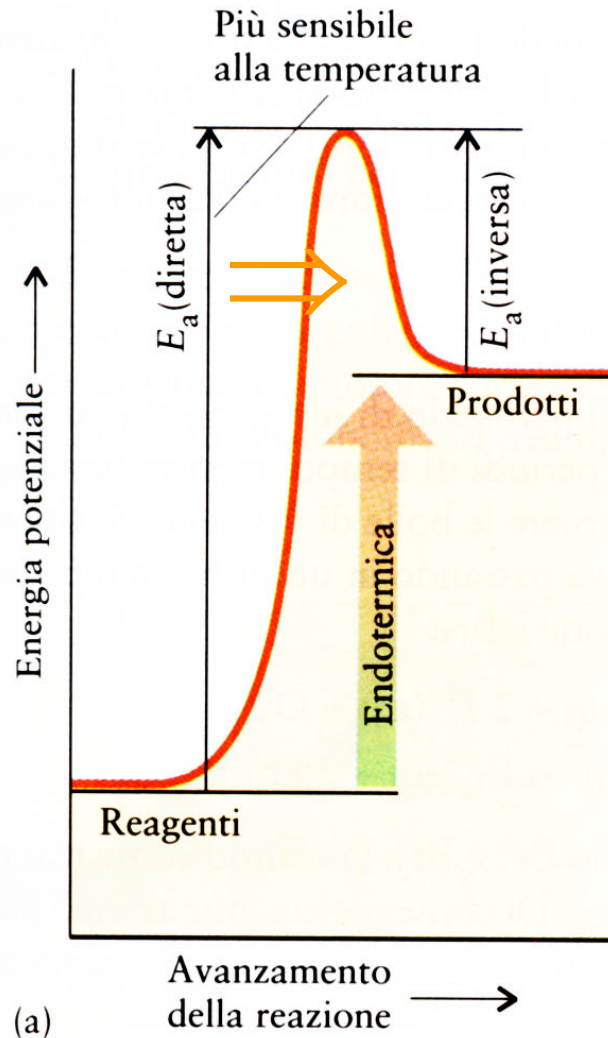


# Dipendenza della $k$ cinetica da $T$ , al variare di $E_{att}$

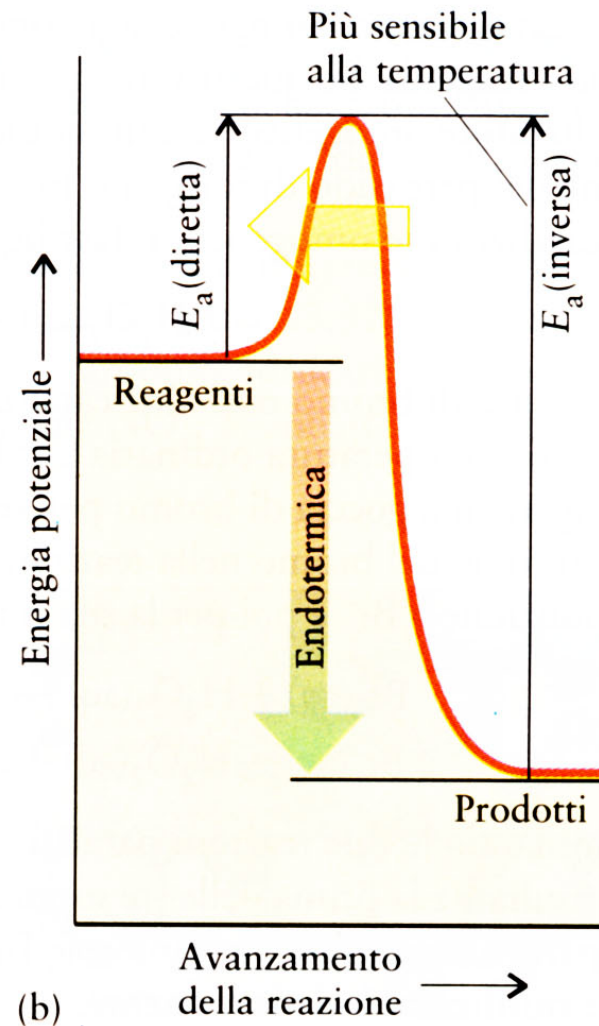


più  $E_{att}$  è grande,  
più  $k_{cin}$  aumenta  
con  $T$

# Effetto di T su $k$ di velocità per reazione diretta e inversa $\Rightarrow$ effetto T su $K_{eq}$



Reazione endotermica: viene accelerata da T più la reazione diretta



Reazione esotermica: viene accelerata da T più la reazione inversa

# Catalisi (Omogenea o eterogenea)

## Catalizzatore:

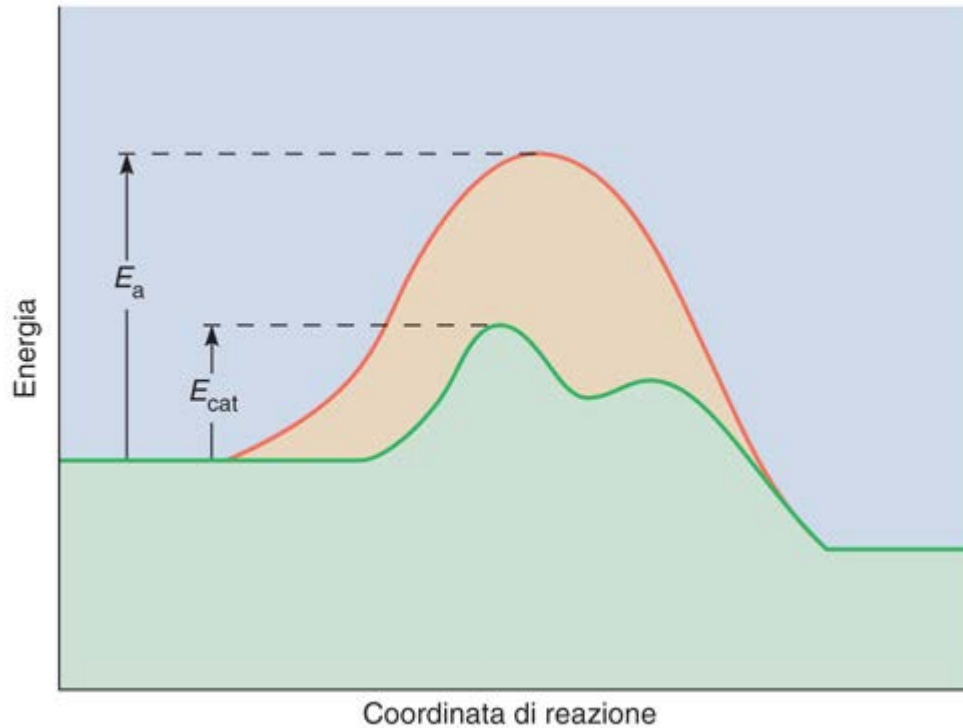
- sostanza che varia (aumenta) la velocità di reazione
- piccole quantità
- inalterato al termine della reazione
- non varia la termodinamica della reazione ( $K_{eq}$ )

Un **catalizzatore omogeneo** si trova **nella stessa fase in cui avviene la reazione**: tipicamente un gas per una reazione in fase gas, un soluto per una reazione in soluzione

Un **catalizzatore eterogeneo** si trova **in una fase diversa rispetto a quella in cui avviene la reazione**: tipicamente un solido per una reazione in fase gas o in soluzione

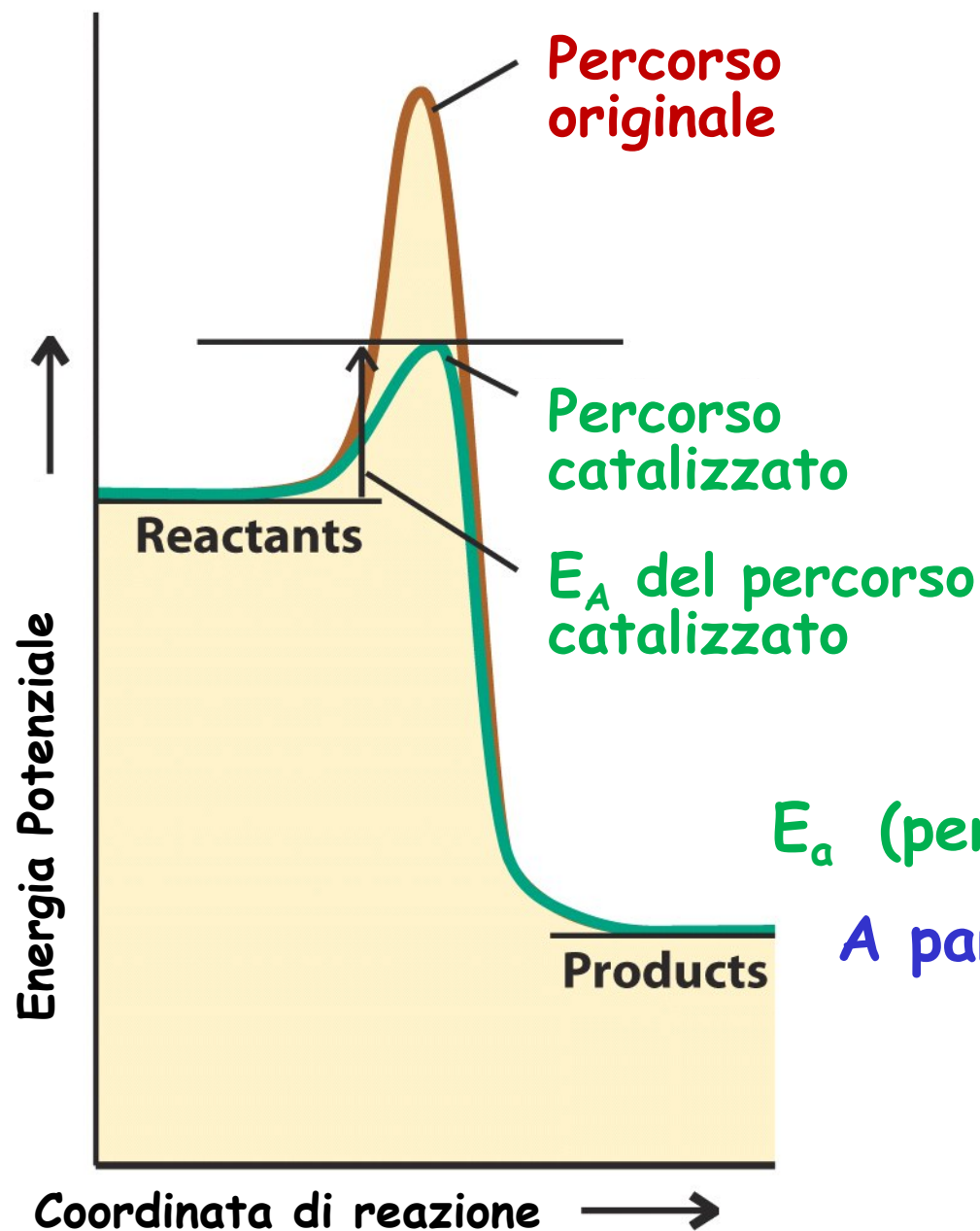
# Catalisi (Omogenea o eterogenea)

- Aumenta  $v$  di reazione abbassando  $E_a$
- Cambia il percorso o meccanismo



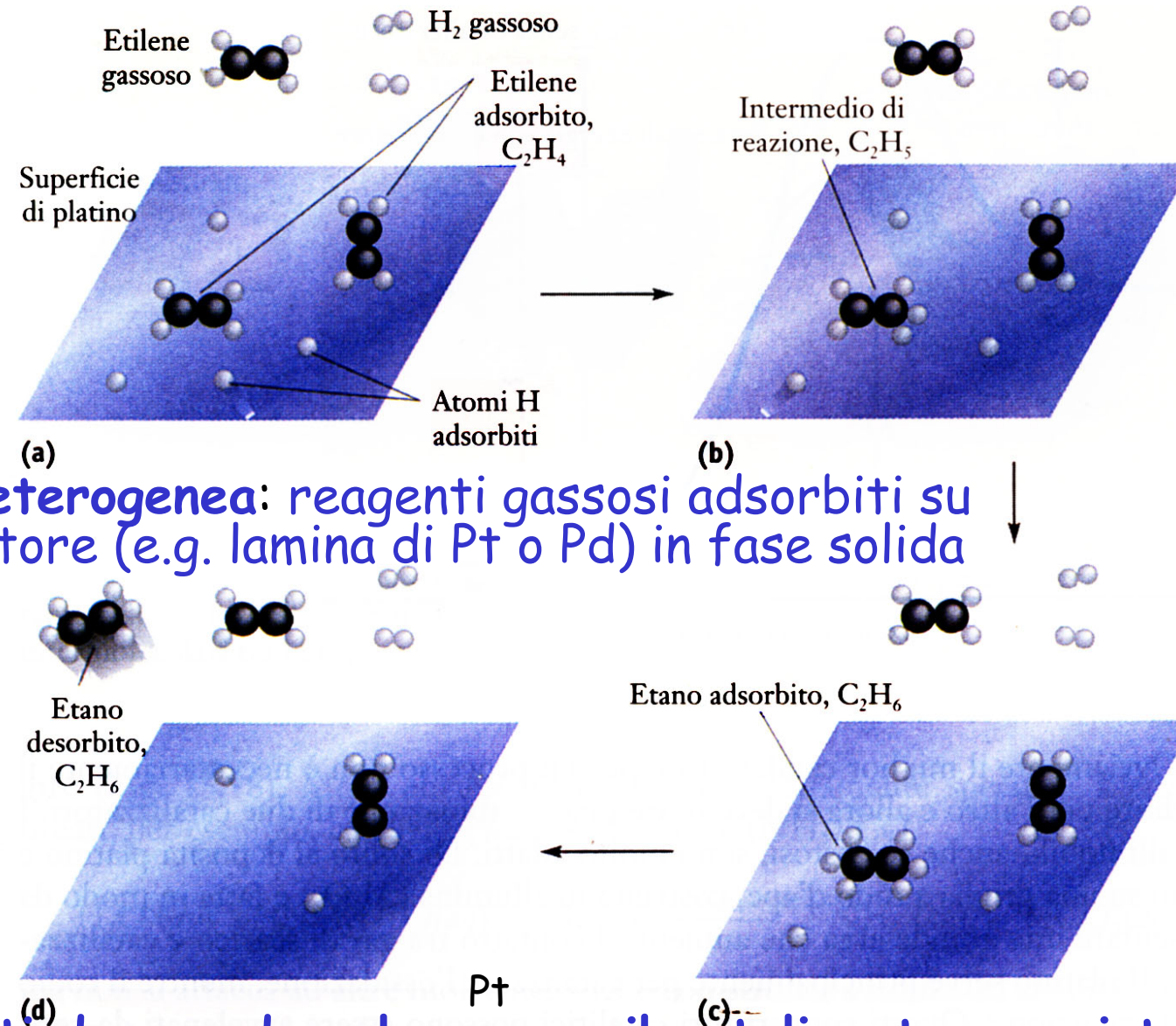
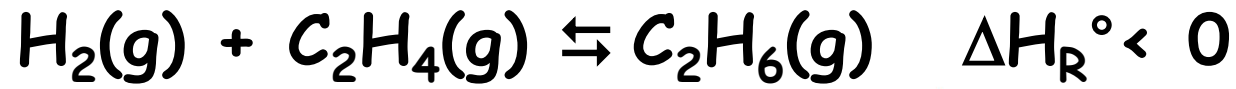
$$k_{cin} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$k_{cin}$  aumenta  $\Rightarrow v$  aumenta



$E_a$  (percorso catalizzato) <  $E_a$  (percorso originale)

A parità di  $T$  molte più molecole hanno  $E_{cin} > E_a$

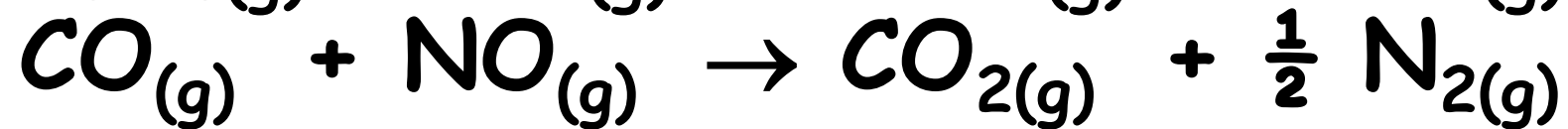
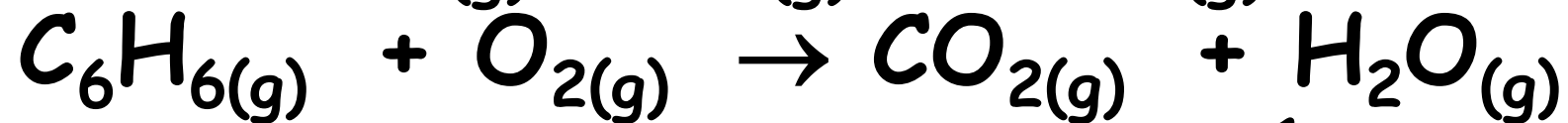
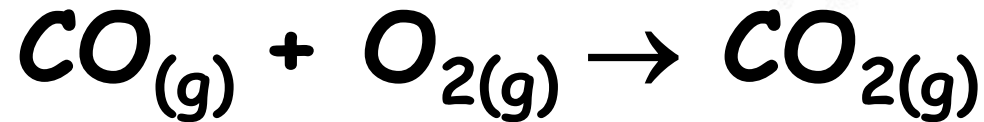
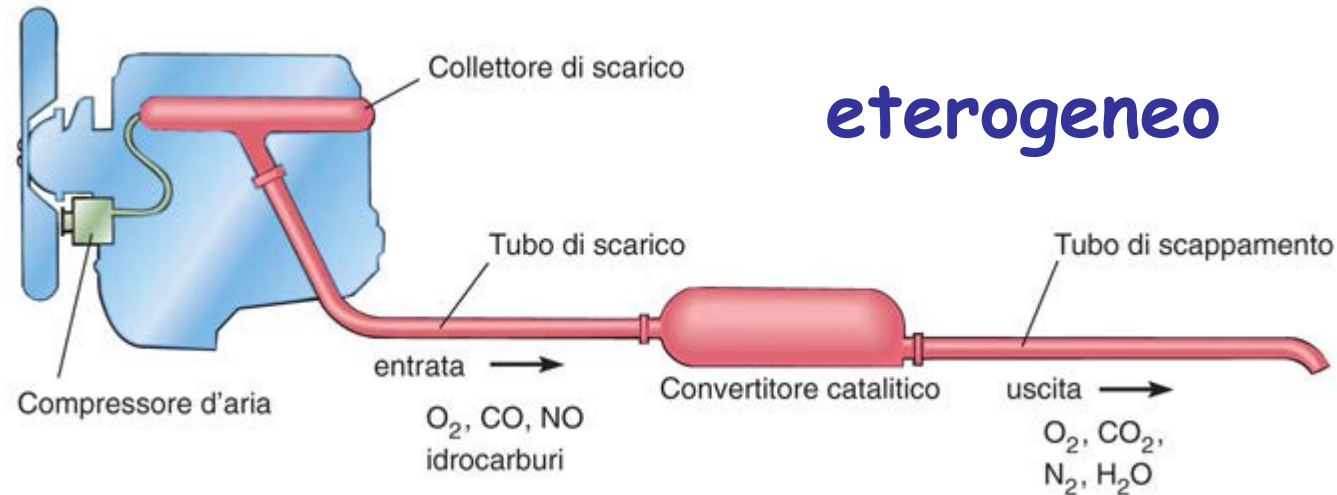


**Catalisi eterogenea:** reagenti gassosi adsorbiti su catalizzatore (e.g. lamina di Pt o Pd) in fase solida

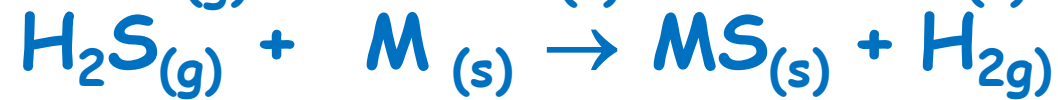
I reagenti devono dare luogo con il catalizzatore a sistemi non eccessivamente stabili



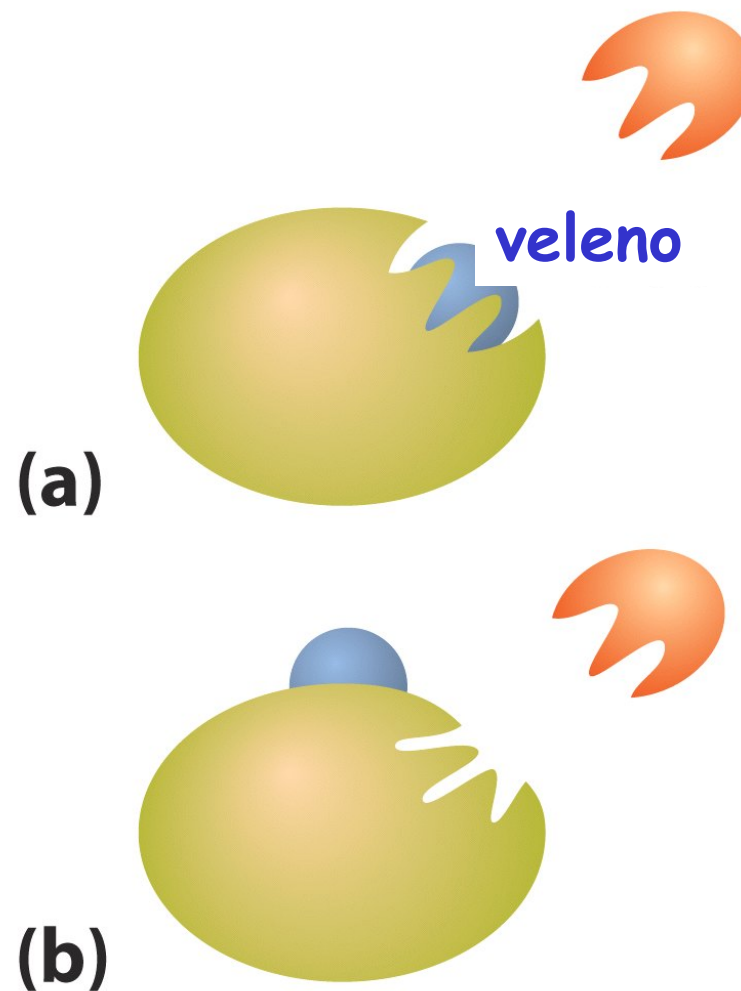
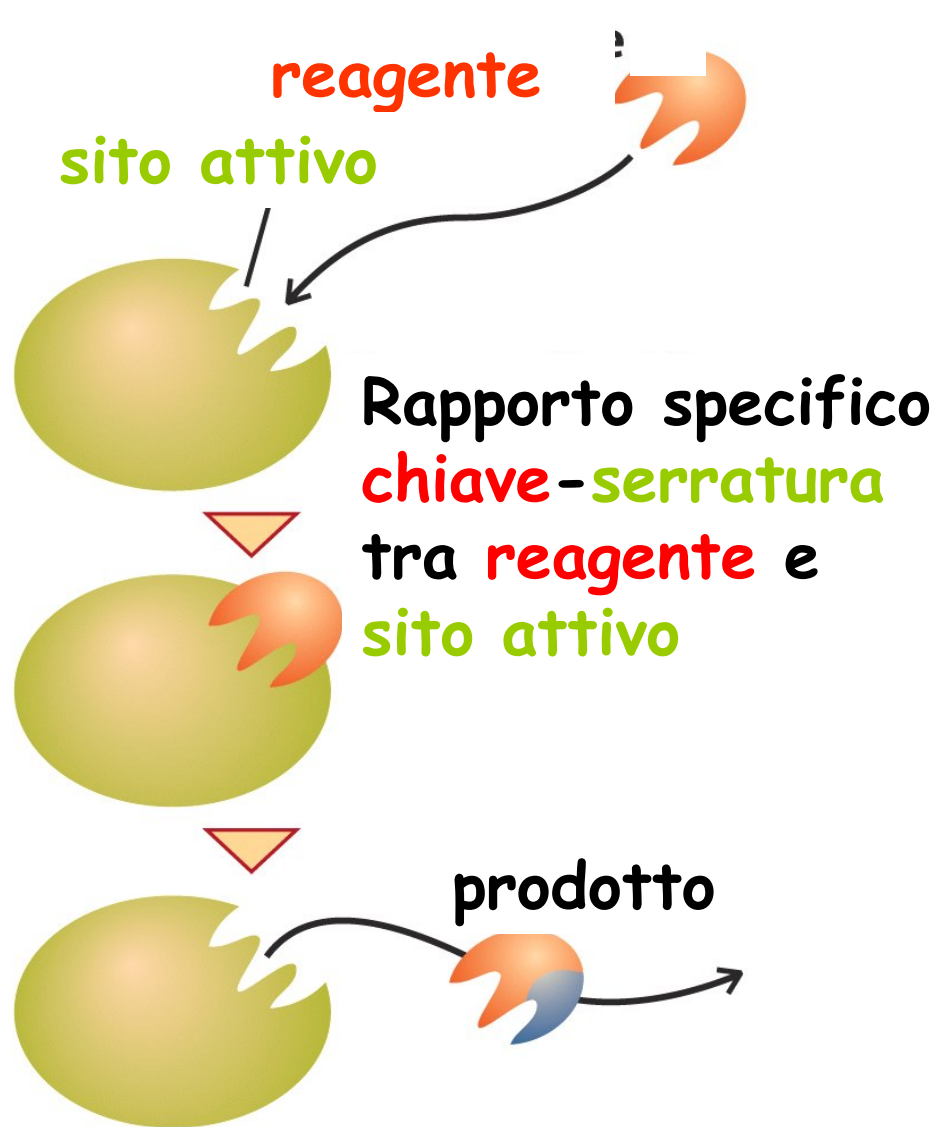
# Catalizzatore auto: Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Avvelenamento catalizzatore:** vengono **bloccati i siti catalitici** legando impurezze (e.g. S, Pb):  
il **catalizzatore perde la sua attività.**

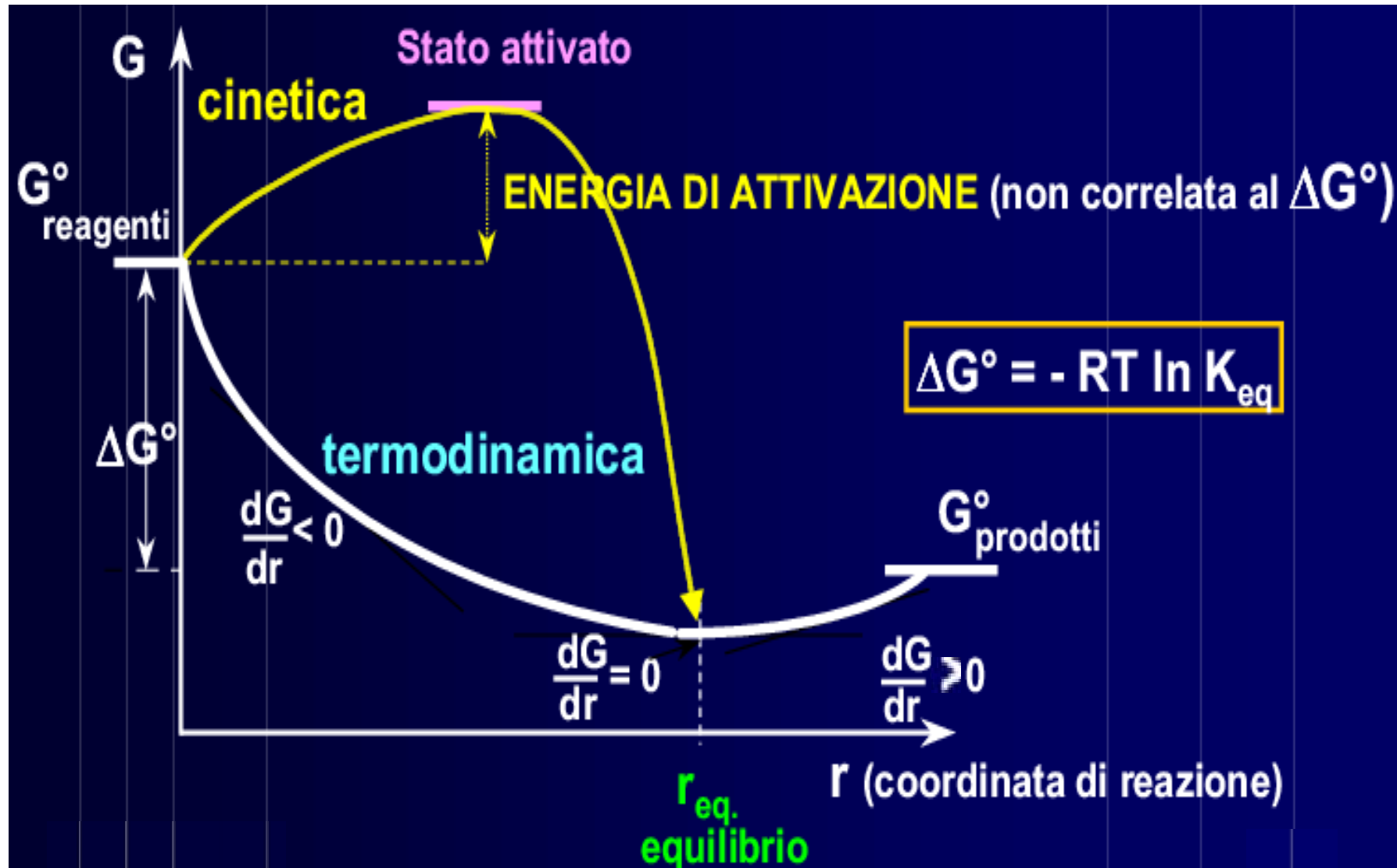


# Enzimi = catalizzatori biologici: spesso proteine



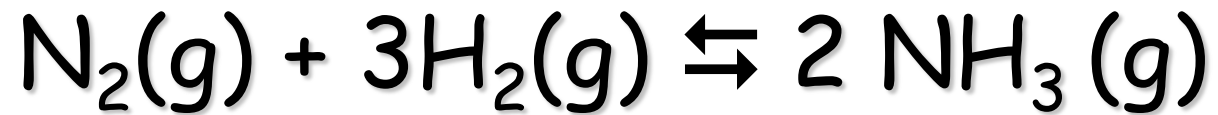


# Termodinamica e Cinetica Chimica



# Ottimizzazione delle condizioni di reazione: processo Haber-Bosch

- Considerazioni termodinamiche e cinetiche permettono di ottimizzare la resa di una reazione chimica



$$\Delta H^0 = -92.22 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = 4.0 \times 10^8 \text{ at } 25^\circ \text{ C}$$

$$K_p(25^\circ \text{C}) = K_c (RT)^{\Delta n} = K_c (0.082 \text{ 298 K})^{-2} = 6.8 \cdot 10^5$$





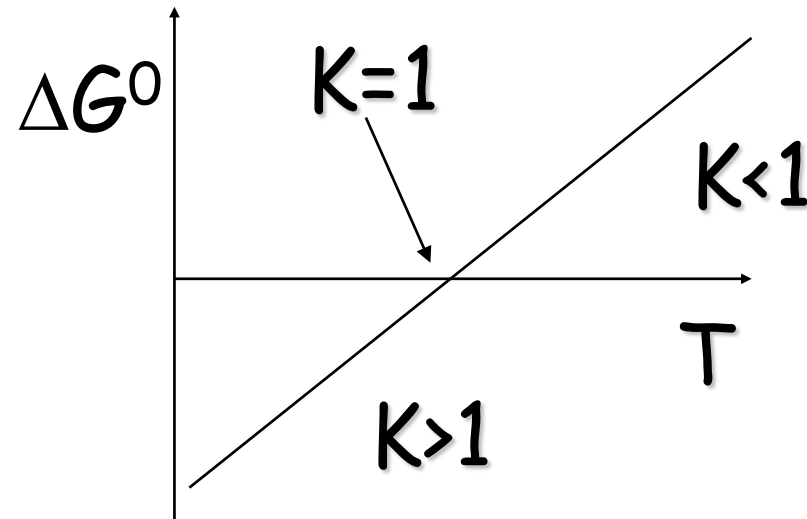
$$\Delta H^0 < 0 \text{ e } \Delta S^0 < 0$$

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

$$K_p (25^\circ\text{C}) = 6.8 \cdot 10^5$$

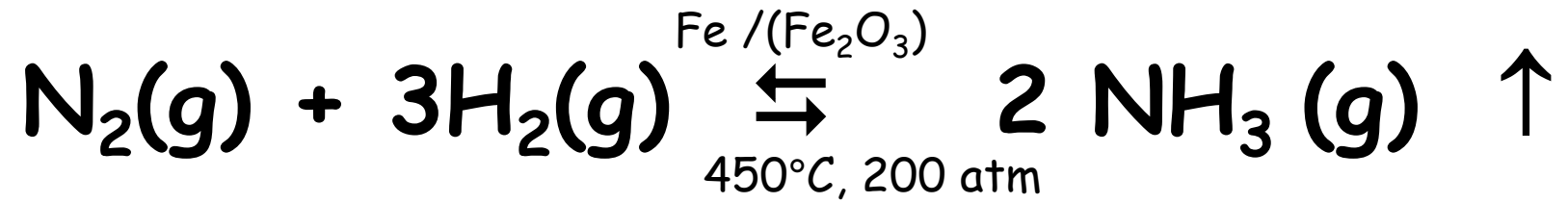
$$K_p (400^\circ\text{C}) = 1.6 \cdot 10^{-4}$$

$$K_p (500^\circ\text{C}) = 1.4 \cdot 10^{-5}$$



La reazione, per avere un  $\Delta G^0$  e una  $K_{eq}$  favorevoli, deve esser fatta avvenire a  $T$  sufficientemente basse: tuttavia, a  $T$  per cui  $\Delta G^0 < 0$  la velocità, è troppo bassa.

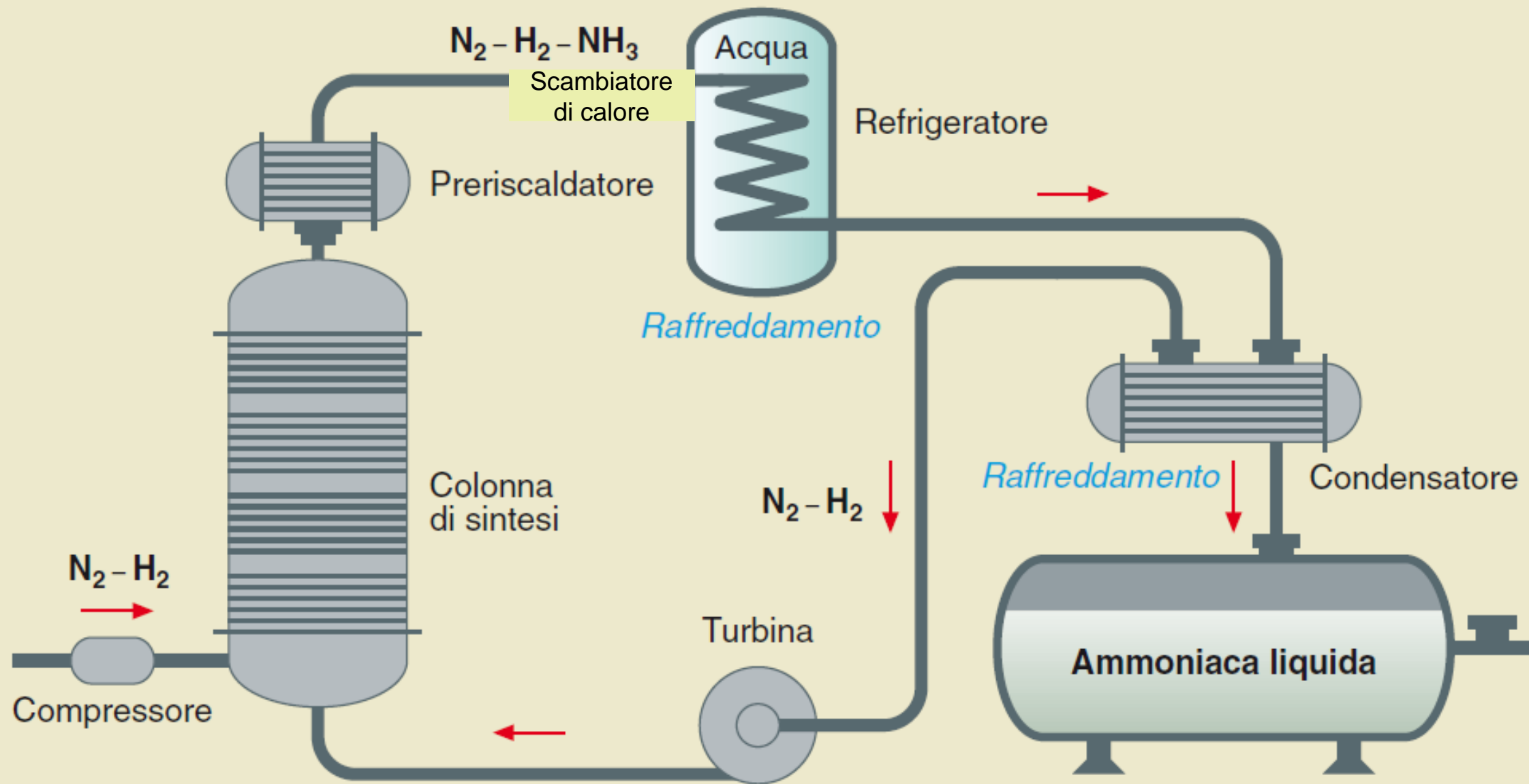
Alte pressioni aiutano a spostare l'equilibrio a destra



Utilizzando un catalizzatore eterogeneo a base di Fe e T abbastanza elevate (~ 400°C), si raggiungono velocità di reazione accettabili.

Si opera però in condizioni in cui l'equilibrio è spostato a sinistra ( $K_{eq} \ll 1$ ): si ottengono buone rese solo operando ad alta P e sottraendo  $\text{NH}_3$  dalla miscela di reazione.

La miscela viene raffreddata sotto la  $T_c$  di  $\text{NH}_3$ , che viene sottratta all'equilibrio.

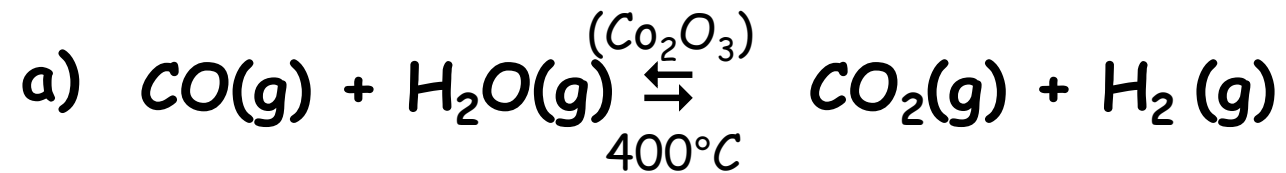


## Altre reazioni che richiedono catalisi:

In generale:

- 1) reazioni a  $\Delta H^\circ < 0$  ma che, alle T (basse) a cui la  $K_{eq}$  è favorevole, sono lente.
- 2) reazioni a  $\Delta H^\circ > 0$  per le quali non posso alzare T a sufficienza per renderle veloci (ho decomposizione termica dei reagenti e/o dei prodotti)

Esempi di (1): un modo efficace per ottenere  $H_2$

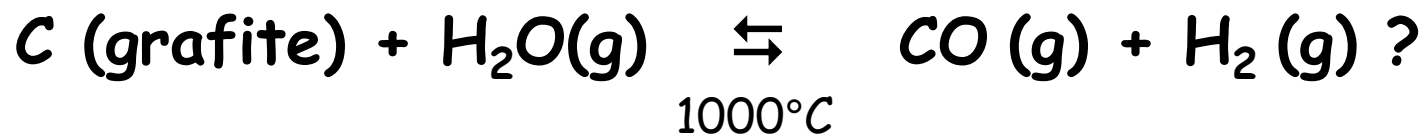


$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_{2(g)}) = -393 \text{ kJ/mol}$$

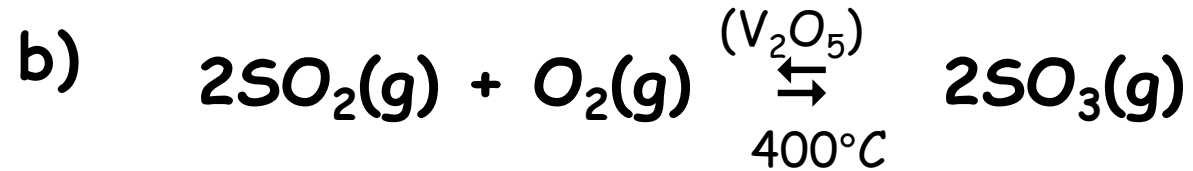
$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_{(g)}) = -110 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -242 \text{ kJ/mol}$$

Richiederà catalisi la reazione:



## Esempi di (1)



$$\Delta H^\circ_{\text{reaz}} = -198 \text{ kJ/mol}$$

$\text{SO}_3(\text{g})$  viene sottratto all'equilibrio facendo passare la miscela di reazione in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con cui  $\text{SO}_3$  reagisce, formando oleum (o acido pirosoforico).



# Meccanismo di reazione e cinetica

Ipotesi **meccanismo** per una reazione = **sequenza di reazioni elementari** (stadi) che interpretano l'equazione cinetica sperimentalmente osservata.

La velocità di reazione complessiva è determinata dallo stadio lento.

Per “**provare**” un **meccanismo** sono necessarie **evidenze sperimentali che confermino gli intermedi metastabili ipotizzati, etc. ....**



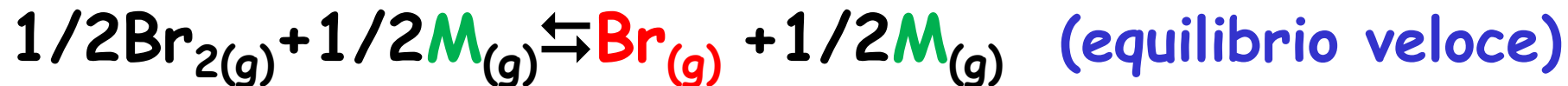
# Meccanismi di reazione

Per la reazione:  $\text{H}_{2(g)} + \text{Br}_{2(g)} \rightarrow \text{HBr}_{(g)}$

si trova una equazione cinetica in cui l'ordine rispetto a  $\text{Br}_2$  è frazionario.

$$v = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2} \quad \text{meccanismo ipotizzabile?}$$

Ipotesi di 3 atti reattivi bimolecolari e concentrazione stazionaria intermedio reattivo



La velocità di reazione è determinata dallo stadio lento

M molecola che non reagisce ma fornisce  $E_{\text{cin}}$  per rottura legame  $\text{Br}_2$

I radicali (specie con elettroni spaiati) sono spesso molto reattivi

# Stadi veloci e stadi lenti

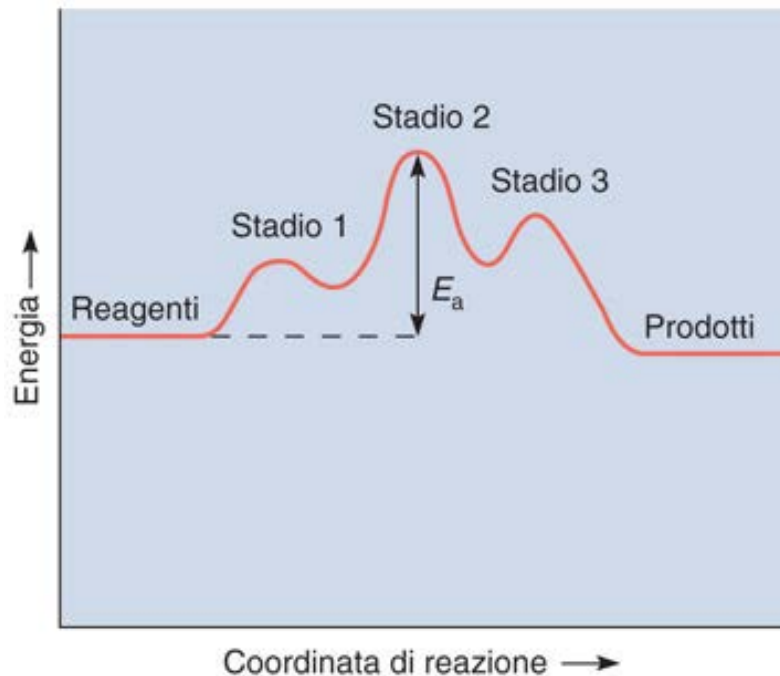
## Reazione $A \rightarrow D$ in 3 stadi

Stadio 1     $A \rightarrow B$  veloce

Stadio 2     $B \rightarrow C$  lento

Stadio 3     $C \rightarrow D$  veloce

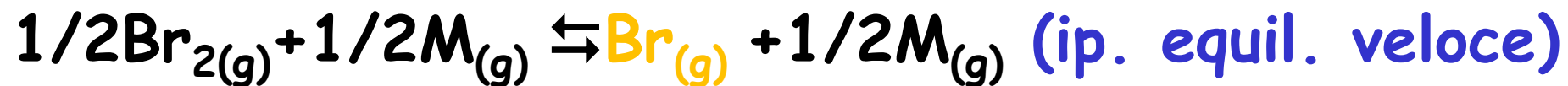
$B$  e  $C$  intermedi di  
reazione



Lo stadio 2 (lento) determina la velocità della reazione: la  $E_{a2}$ , in questa reazione, è la più elevata.

La velocità complessiva non può essere più grande della  $v$  del passaggio meno veloce.

# Meccanismi di reazione



$$v = k_2 [\text{H}_2] [\text{Br}] \quad (1)$$

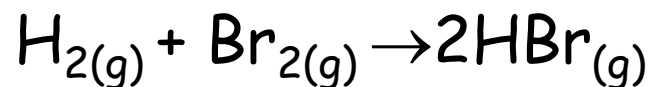
$[\text{Br}]_{(g)}$  ignota ma fissata dal 1° equilibrio. Dipende solo da  $[\text{Br}_2]_{(g)}$ :

$$[\text{Br}] / [\text{Br}_2]^{1/2} = K_1 = k_1 / k_{-1}$$

$$[\text{Br}] = K_1 [\text{Br}_2]^{1/2}$$

sostituendo nella (1) ritroviamo:  $v = k_2 K_1 [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2} = k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}$

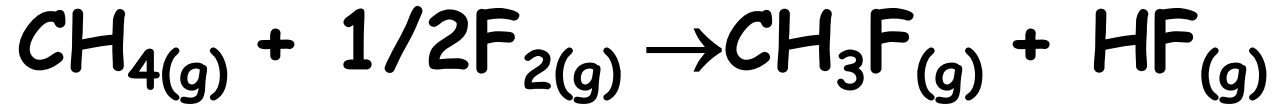
Il meccanismo proposto è giusto? Ci vogliono anche altre evidenze. Certo il meccanismo non è semplicemente quello bimolecolare semplice della reazione:



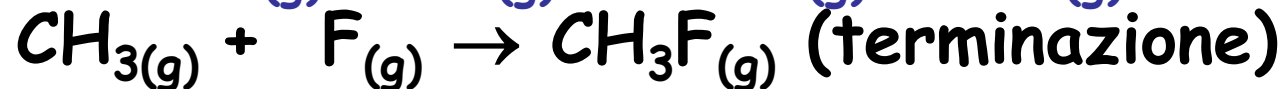
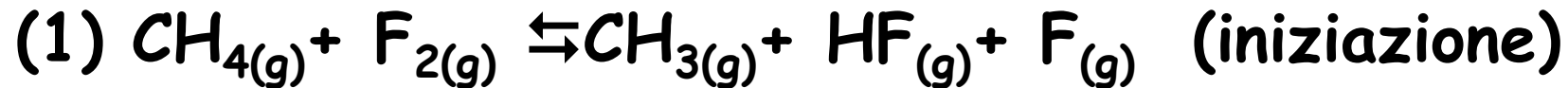
L'identificazione di Br e H atomici sarebbe una conferma.

# Reazioni a catena

Reazioni che procedono attraverso **vari stadi**, alcuni dei quali si **ripetono molte volte**.



Ipotesi di vari atti reattivi, spesso bimolecolari



Reazioni 1 e 1a generano 2 radicali reattivi; 2 e 3 rigenerano radicali  $\text{CH}_3$  e  $\text{F}$  e reazione procede a  $v \sim \text{costante}$ .

In reazioni con  $\text{F}_2, \text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  si hanno atti reattivi che **aumentano i nr di radicali reattivi** (e.g. 1): **esplosive!**

