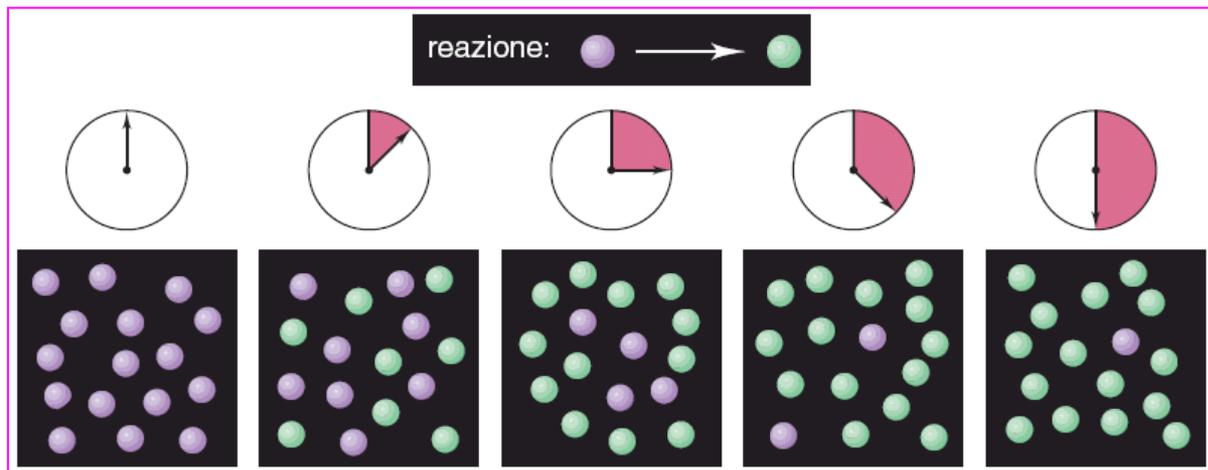


Lezione 14 - Cinetica chimica

Velocità e meccanismi delle reazioni chimiche

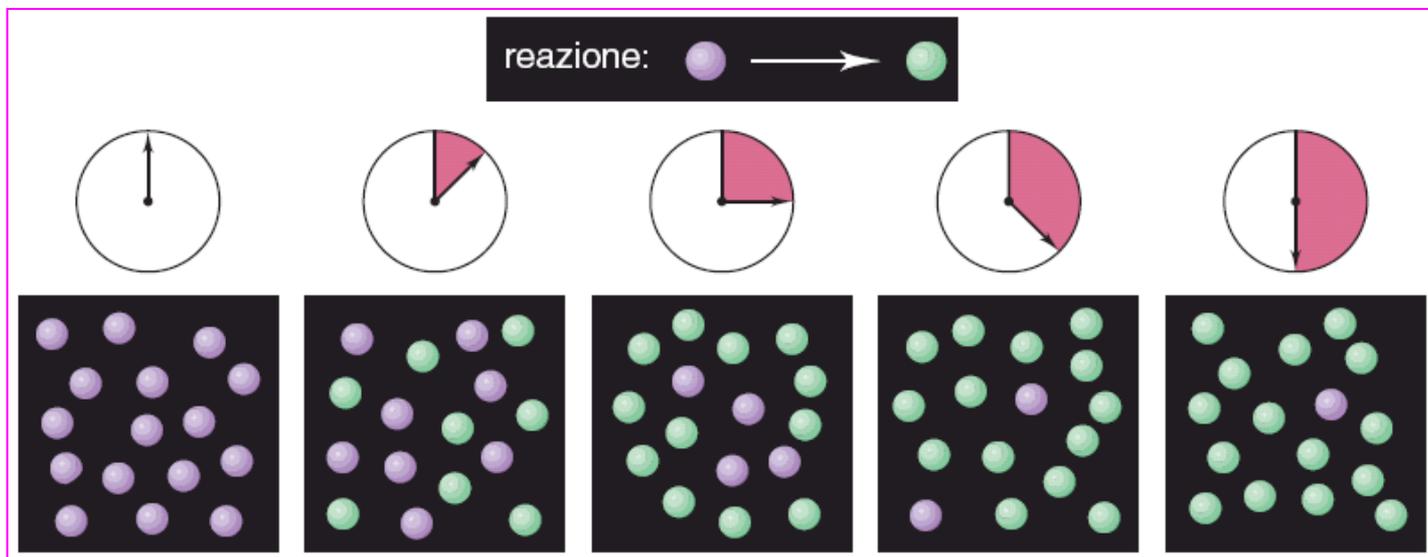


Lezione 14 - Cinetica chimica: velocità e meccanismi delle reazioni chimiche

- I fattori che influenzano la velocità di reazione
- Espressione della velocità di reazione
- La legge cinetica di reazione. La costante di velocità e gli ordini di reazione
- Le leggi cinetiche integrate. Variazione della concentrazione nel tempo
- Effetto della temperatura e della concentrazione sulla velocità di reazione
- La legge di Arrhenius
- Meccanismi di reazione: stadi della reazione complessiva
- Catalisi

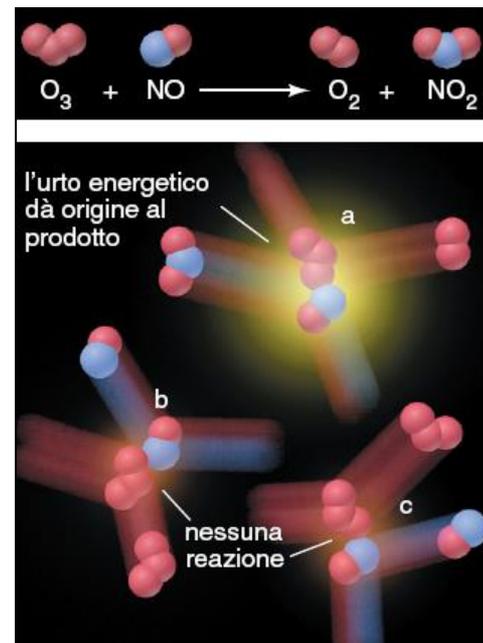
Cinetica chimica e velocità di reazione

La cinetica chimica è lo studio della velocità di reazione, la variazione delle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti in funzione del tempo



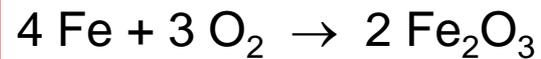
Fattori che influenzano la velocità di reazione

- Dato un insieme di condizioni, ogni reazione ha la propria velocità caratteristica, determinata dalla natura chimica dei reagenti.
- Fattori che influenzano la velocità di una reazione:
 1. **Concentrazione** → la velocità aumenta con la concentrazione dei reagenti
→ le molecole devono urtarsi per reagire
 2. **Stato fisico** → le molecole devono mescolarsi per urtarsi.
 3. **Temperatura** → la velocità aumenta con la temperatura
→ le molecole devono urtarsi con energia sufficiente per reagire
 4. **Uso di un catalizzatore.**



Effetto dell'area superficiale sulla velocità di reazione

- Quando i reagenti sono in fasi differenti, il contatto (gli urti tra le particelle dei reagenti) avviene solo all'interfaccia tra le fasi
- Più un reagente liquido o solido è finemente suddiviso, maggiore è l'area superficiale rispetto all'unità di volume, maggiore è il contatto tra i reagenti in fasi diverse, più veloce è la reazione



Chiodo



Lana d'acciaio

Espressione della velocità di reazione

Espressione della velocità di reazione

- **Velocità di reazione** (v) – variazione delle concentrazioni dei reagenti o dei prodotti nell'unità di tempo
- Le concentrazioni dei reagenti diminuiscono, le concentrazioni dei prodotti aumentano.



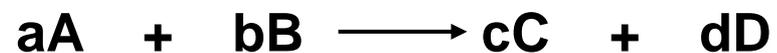
$$v = - \frac{\text{Variazione concentrazione di A}}{\text{Intervallo di tempo impiegato}} = - \frac{\text{conc } A_2 - \text{conc } A_1}{t_2 - t_1}$$

$$v = \frac{\text{Variazione concentrazione di B}}{\text{Intervallo di tempo impiegato}} = \frac{\text{conc } B_2 - \text{conc } B_1}{t_2 - t_1}$$

$$v = - \frac{\Delta (\text{conc A})}{\Delta t} = \frac{\Delta (\text{conc B})}{\Delta t}$$

$$v = - \frac{\Delta [A]}{\Delta t} = \frac{\Delta [B]}{\Delta t}$$

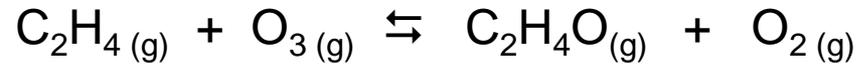
In generale, per la reazione



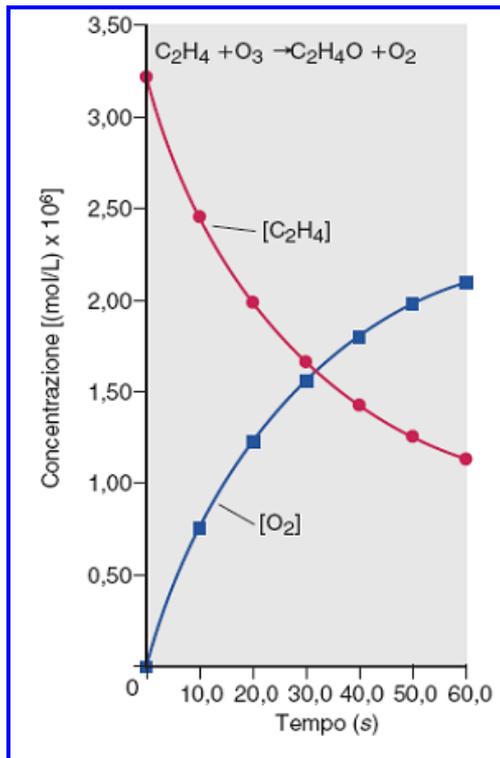
$$v = - \frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = + \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = + \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

a , b , c , e d sono i coefficienti stechiometrici

- La velocità di reazione diminuisce con il procedere della reazione:



$$v = - \frac{\Delta [\text{C}_2\text{H}_4]}{\Delta t} = - \frac{\Delta [\text{O}_3]}{\Delta t} = \frac{\Delta [\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]}{\Delta t} = \frac{\Delta [\text{O}_2]}{\Delta t}$$



- Velocità media di reazione** in un intervallo di tempo Δt
- Non indica la velocità di reazione ad un dato istante

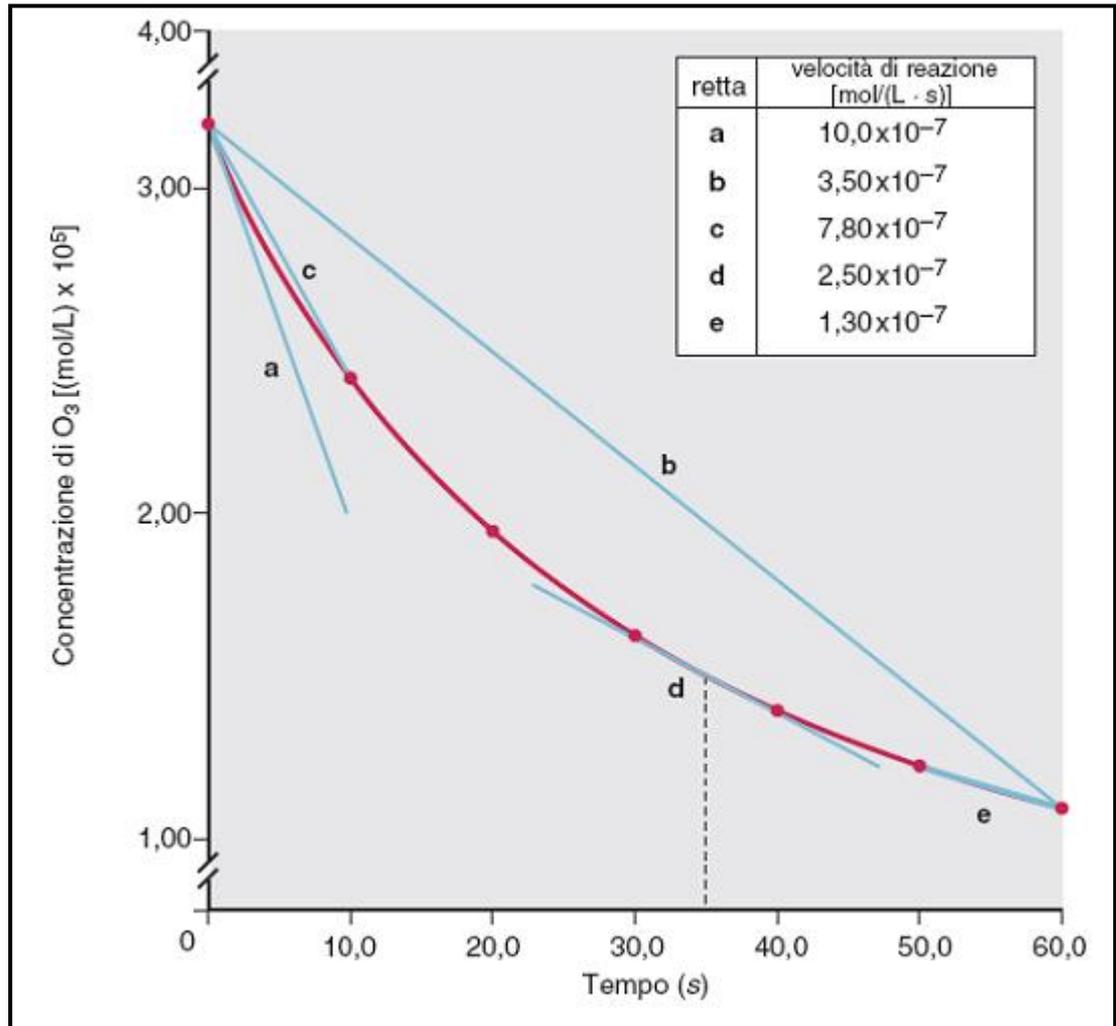
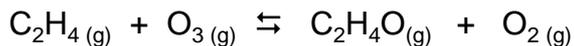
Tempo (s)	Concentrazione $[\text{C}_2\text{H}_4]$ (mol/L)
0,0	$3,20 \times 10^{-5}$
10,0	$2,42 \times 10^{-5}$
20,0	$1,95 \times 10^{-5}$
30,0	$1,63 \times 10^{-5}$
40,0	$1,40 \times 10^{-5}$
50,0	$1,23 \times 10^{-5}$
60,0	$1,10 \times 10^{-5}$

Velocità media di reazione

La velocità media di reazione in un dato intervallo di tempo è data dalla pendenza (il coefficiente angolare) $\Delta y/\Delta x$ della retta congiungente due punti qualsiasi della curva concentrazione /tempo

La pendenza della retta *b* è la velocità media di reazione durante i primi 60,0 s della reazione.

Le pendenze delle rette *c* ed *e* danno la velocità media nel primo e nell'ultimo intervallo di tempo di 10 s, rispettivamente. La retta *c* è più ripida della retta *e* perché la velocità media nell'intervallo di tempo precedente è maggiore.

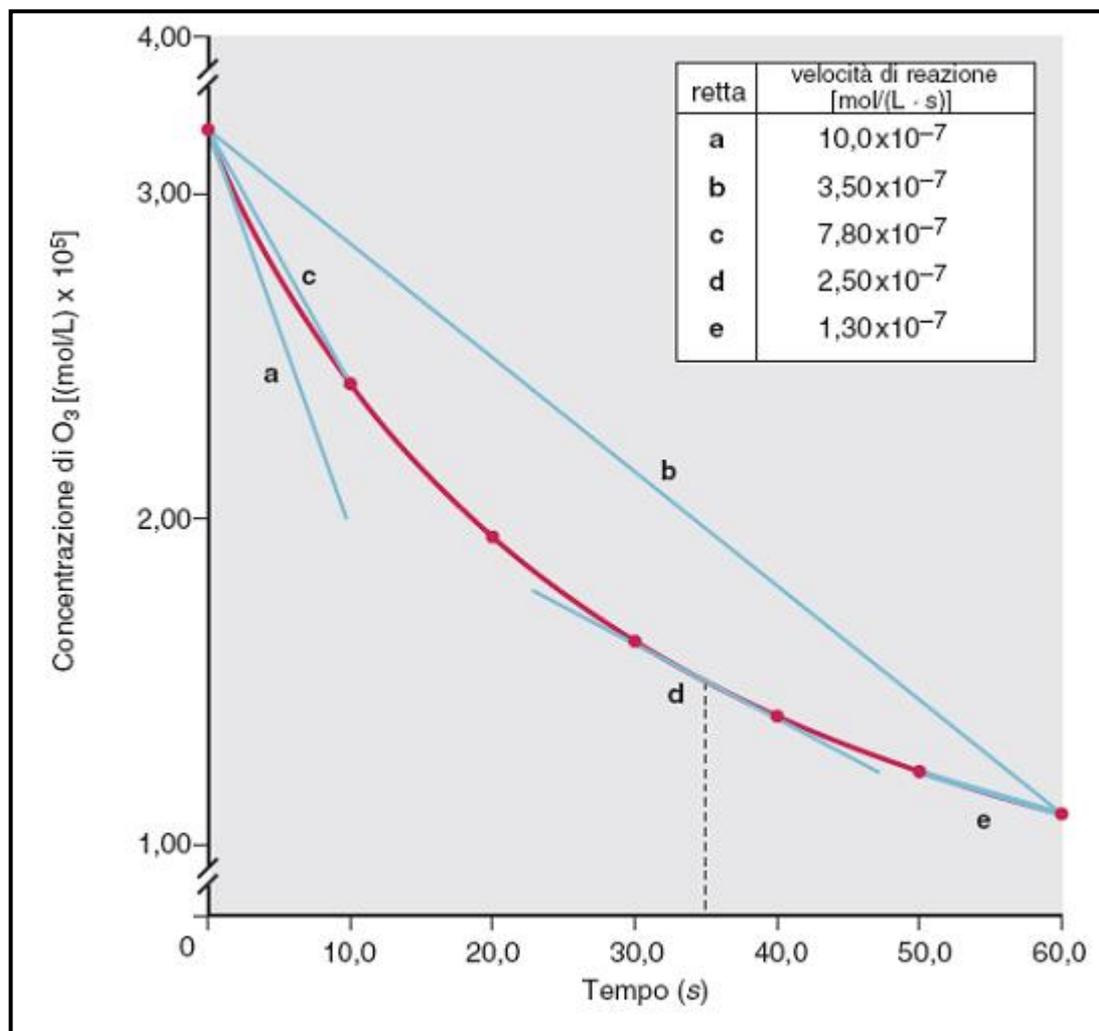


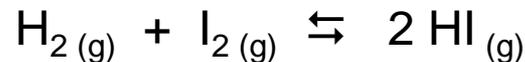
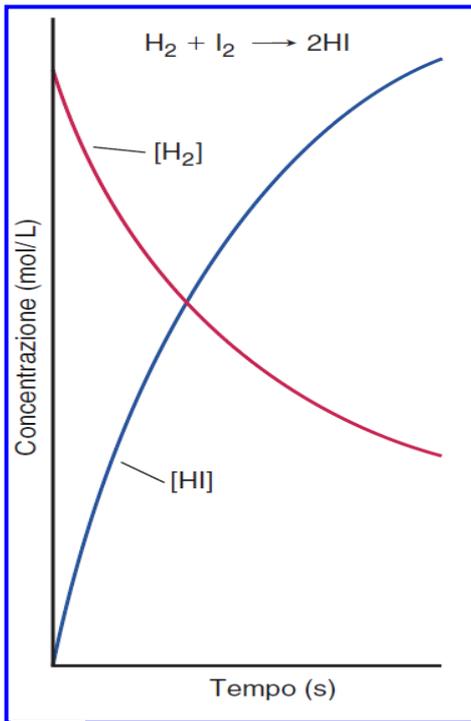
Velocità istantanea e velocità iniziale di reazione

- La velocità istantanea di reazione al tempo t è data dalla pendenza (il coefficiente angolare) $\Delta y/\Delta x$ della retta tangente alla curva al tempo t .
- La velocità iniziale è la velocità istantanea al tempo $t=0$ (quando si miscelano i reagenti)

La velocità *istantanea* di reazione all'istante 35,0 s è la pendenza della retta *d*, la tangente alla curva nel punto corrispondente all'istante $t = 35,0$ s

La velocità *iniziale* di reazione è la pendenza della retta *a*, la tangente alla curva nel punto corrispondente all'istante $t = 0,0$ s





$$v = - \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = - \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

- Le velocità di diminuzione di $[\text{H}_2]$ e di $[\text{I}_2]$ sono uguali ma sono metà della velocità con cui $[\text{HI}]$ aumenta \rightarrow $[\text{HI}]$ aumenta a una velocità doppia

- Se si fosse preso come riferimento $[\text{HI}]$, il valore numerico della velocità di reazione sarebbe stato doppio ($v'=2v$)



$$v' = -2 \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -2 \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

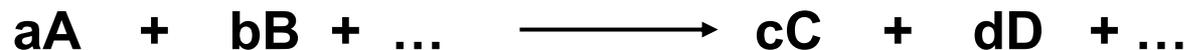
- Il valore numerico della velocità di reazione v dipende dalla sostanza scelta come riferimento \rightarrow in generale si considera come riferimento la singola mole di reagente o prodotto, dividendo la variazione delle concentrazioni nel tempo per il coeff. stechiometrico

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

Legge cinetica di reazione

Legge cinetica di reazione

- **La legge cinetica di reazione** (o legge di velocità o equazione della velocità di reazione) esprime la velocità di reazione in funzione delle concentrazioni dei reagenti, dei prodotti* e della temperatura



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

- v *velocità di reazione*
- k *costante di velocità* – specifica di una data reazione, dipende da T
- m, n , *ordini di reazione* – indicano come v è influenzata dalla concentrazione dei reagenti

Velocità di reazione, costante di velocità e ordini di reazione devono essere determinati sperimentalmente e non possono essere dedotti dalla stechiometria della reazione

* Verranno considerati solo i casi in cui i prodotti non compaiono nella legge cinetica

Ordine di reazione

- Ogni reazione ha un **ordine parziale** rispetto ad ogni reagente.

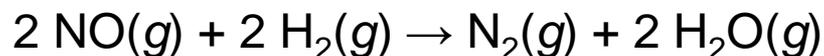


$$v = k [A]^m$$

- **v raddoppia** quando [A] raddoppia, v dipende da $[A]^1$ reazione è di **primo ordine** rispetto ad A
- **v quadruplica** quando [A] raddoppia, v dipende da $[A]^2$ reazione è di **secondo ordine** rispetto ad A
- **v non cambia** quando [A] raddoppia, v dipende da $[A]^0$ reazione è di **ordine zero** rispetto ad A

Ordini di reazione complessivi

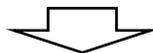
- L' **ordine complessivo** di una reazione è la somma degli ordini parziali dei reagenti.



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

- La reazione è del **secondo ordine** rispetto a NO, del **primo ordine** rispetto a H₂ e del **terzo ordine** complessivo.

La reazione è del **primo ordine** rispetto ad H₂ anche se il coefficiente stechiometrico per H₂ è 2



Gli ordini di reazione *devono* essere determinati *sperimentalmente* e non possono essere dedotti dall'equazione di reazione

Determinazione degli ordini di reazione

Uso delle velocità iniziali



- Per determinare i valori di m e n si effettua una serie di esperimenti in cui si mantiene costante la concentrazione di un reagente mentre si varia l'altra e si misura l'effetto di tali variazioni sulla velocità iniziale della reazione
- Da esperimenti condotti a partire da differenti concentrazioni dei reagenti si ottengono valori diversi di velocità iniziali
- Gli ordini di reazione possono essere zero, interi positivi o negativi, o frazionari.

Determinazione degli ordini di reazione

Reazione tra O_2 e NO



Velocità iniziali di reazione per una serie di esperimenti nella reazione tra O_2 e NO

Esperimento	Concentrazioni iniziali dei reagenti (mol/L)		Velocità iniziale (mol/L·s)
	O_2	NO	
1	$1,10 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$3,21 \times 10^{-3}$
2	$2,20 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$6,40 \times 10^{-3}$
3	$1,10 \times 10^{-2}$	$2,60 \times 10^{-2}$	$12,8 \times 10^{-3}$
4	$3,30 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$9,60 \times 10^{-3}$
5	$1,10 \times 10^{-2}$	$3,90 \times 10^{-2}$	$28,8 \times 10^{-3}$

- Negli esperimenti 1, 2, 4 [NO] mantiene costante e si modifica (x1, x2, x3) [O_2]
- Negli esperimenti 1, 3, 5 si mantiene costante [O_2] e si modifica (x1, x2, x3) [NO]



- Rapporto tra la velocità iniziale degli esperimenti 1 e 2 e degli esperimenti 1 e 3 in cui la concentrazione di un reagente varia e la concentrazione dell'altro rimane costante.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k [\text{O}_2]_2^m [\text{NO}]_2^n}{k [\text{O}_2]_1^m [\text{NO}]_1^n} = \frac{[\text{O}_2]_2^m}{[\text{O}_2]_1^m} = \left(\frac{[\text{O}_2]_2}{[\text{O}_2]_1} \right)^m$$

$$\frac{6.40 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot \text{s}}{3.21 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot \text{s}} = \left(\frac{2.20 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}{1.10 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} \right)^m$$

$$2 = 2^m \quad m = 1$$

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k [\text{O}_2]_3^m [\text{NO}]_3^n}{k [\text{O}_2]_1^m [\text{NO}]_1^n} = \frac{[\text{NO}_2]_3^n}{[\text{NO}_2]_1^n} = \left(\frac{[\text{NO}_2]_3}{[\text{NO}_2]_1} \right)^n$$

$$\frac{12.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot \text{s}}{3.21 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot \text{s}} = \left(\frac{2.60 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}{1.30 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} \right)^n$$

$$4 = 2^n \quad n = 2$$

- La reazione è di primo ordine rispetto a O_2 .
- La reazione è del secondo ordine rispetto a NO.
- La reazione è del terzo ordine complessivo
- La legge cinetica è: $v = k[O_2][NO]^2$

Determinazione della costante di velocità

Reazione tra O₂ e NO



Velocità iniziali di reazione per una serie di esperimenti nella reazione tra O₂ e NO

Esperimento	Concentrazioni iniziali dei reagenti (mol/L)		Velocità iniziale (mol/L·s)
	O ₂	NO	
1	$1,10 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$3,21 \times 10^{-3}$
2	$2,20 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$6,40 \times 10^{-3}$
3	$1,10 \times 10^{-2}$	$2,60 \times 10^{-2}$	$12,8 \times 10^{-3}$
4	$3,30 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$9,60 \times 10^{-3}$
5	$1,10 \times 10^{-2}$	$3,90 \times 10^{-2}$	$28,8 \times 10^{-3}$

- Si può ricavare il valore di k ad una determinate T per ogni singolo esperimento

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

- Esempio: esperimento 1

$$k = (3,21 \times 10^{-3}) [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] / (1,10 \times 10^{-2}) [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}] \times (1,10 \times 10^{-2})^2 [\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}] = 1,73 \times 10^3 [\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}]$$

Unità di misura della k di velocità

- L'unità di misura della k di velocità dipende dalle unità di misura delle concentrazioni e del tempo
- L'unità di misura di k dipende dall'ordine di reazione complessivo

Ordine di reazione complessivo **Unità di misura di k (t in secondi)**

0	mol/L·s (ossia mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1	1/s (ossia s ⁻¹)
2	L/mol·s (ossia L mol ⁻¹ s ⁻¹)
3	L ² /mol ² ·s (ossia L ² mol ⁻² s ⁻¹)

formula generale:

$$\text{unità di } k = \frac{\left(\frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)^{\text{ordine}-1}}{\text{unità di } t}$$

$$\text{Velocità di reazione} = k [A]^m [B]^n \dots$$

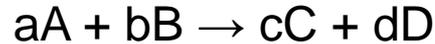
$$n+m = 0$$

$$n+m = 1$$

$$n+m = 2$$

$$n+m = 3$$

Leggi cinetiche integrate



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

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

- Le leggi cinetiche di reazione non comprendono il tempo come variabile, indicano la velocità di reazione o le concentrazioni ad un dato istante
→ indicano la velocità di una reazione in presenza di un numero determinato di moli dei reagenti ad un dato istante
- Le leggi cinetiche integrate (o leggi di velocità integrate) considerano la variabile tempo
→ esprimono la variazione della moli dei reagenti nel tempo

Leggi cinetiche integrate



- La velocità di reazione può essere espressa come variazione della concentrazione dei reagenti nell'unità di tempo

$$v = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

o mediante la legge cinetica della reazione

$$v = k[A]$$

- Eguagliando le due espressioni e integrando rispetto al tempo si ottiene la legge cinetica integrata in cui la concentrazione dei reagenti è espressa in funzione del tempo

Legge di velocità del primo ordine

$$v = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$

$$\frac{\Delta[A]}{[A]} = k \Delta t \quad \Rightarrow \quad \int_0^t \quad \Rightarrow$$

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

$$\ln [A]_t = \ln [A]_0 - kt \quad \rightarrow \quad \text{Equazione di una retta}$$
$$y = m x + b$$



Legge di velocità del secondo ordine

$$v = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k [A]^2$$

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

Legge di velocità di ordine zero

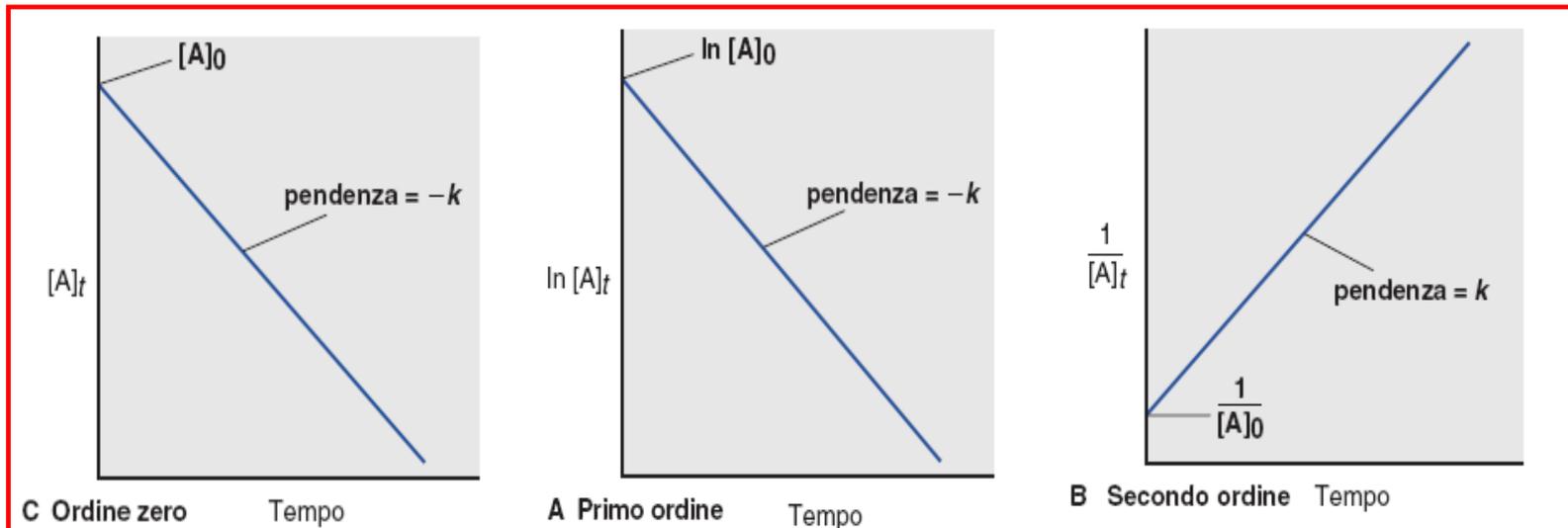
$$v = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k [A]^0$$

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

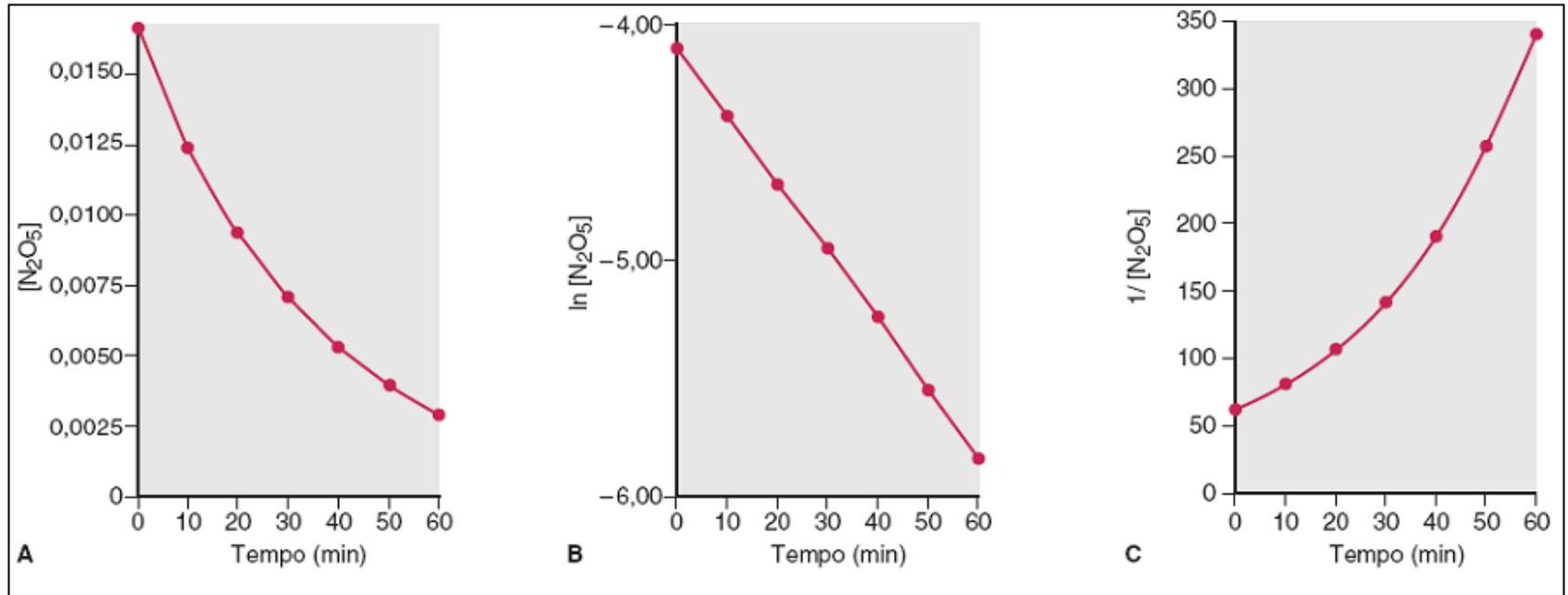
Leggi cinetiche integrate e ordine di reazione

Metodo grafico per ottenere l'ordine di reazione

	Ordine zero	Primo ordine	Secondo ordine
legge cinetica	velocità = k	velocità = $k[A]$	velocità = $k[A]^2$
unità di misura di k	mol/L·s	1/s	L/mol·s
legge cinetica integrata	$[A]_t =$	$\ln [A]_t =$	$1/[A]_t =$
rappresentata da una retta	$-kt + [A]_0$	$-kt + \ln [A]_0$	$kt + 1/[A]_0$
funzione rappresentata da una retta	$[A]_t$ in funzione di t	$\ln [A]_t$ in funzione di t	$1/[A]_t$ in funzione di t
pendenza, intercetta con l'asse y	$-k, [A]_0$	$-k, \ln [A]_0$	$k, 1/[A]_0$



Determinazione grafica dell'ordine di reazione per la decomposizione di N_2O_5



tempo (min)	$[N_2O_5]$	$\ln [N_2O_5]$	$1/[N_2O_5]$
0	0,0165	-4,104	60,6
10	0,0124	-4,390	80,6
20	0,0093	-4,68	$1,1 \times 10^2$
30	0,0071	-4,95	$1,4 \times 10^2$
40	0,0053	-5,24	$1,9 \times 10^2$
50	0,0039	-5,55	$2,6 \times 10^2$
60	0,0029	-5,84	$3,4 \times 10^2$

- Poiché il grafico B di $\ln [N_2O_5]$ in funzione del tempo è una retta, la reazione è del primo ordine

$$v = k [N_2O_5]$$

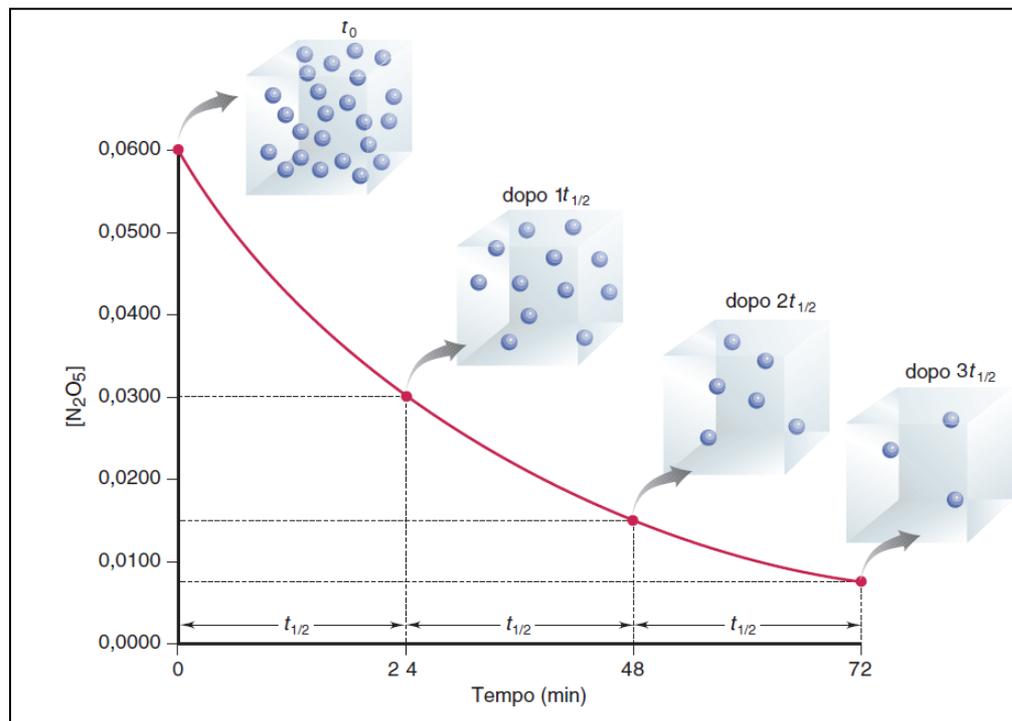
Tempo di dimezzamento

- Il **tempo di dimezzamento** ($t_{1/2}$) di una reazione è il tempo necessario affinché la concentrazione di un reagente diventi la **metà del suo valore iniziale**.
- Reazione del **primo ordine**

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

$$\ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = -k t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

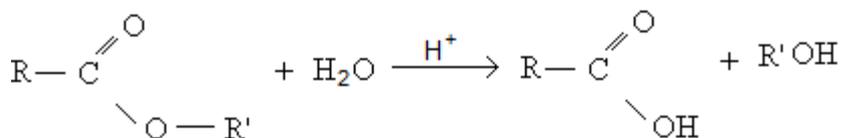


- Per il primo ordine $t_{1/2}$ **non** dipende dalla concentrazione iniziale, $t_{1/2}$ è una **costante**

	Ordine zero	Primo ordine	Secondo ordine
tempo di dimezzamento	$[A]_0/2k$	$(\ln 2)/k$	$1/k[A]_0$

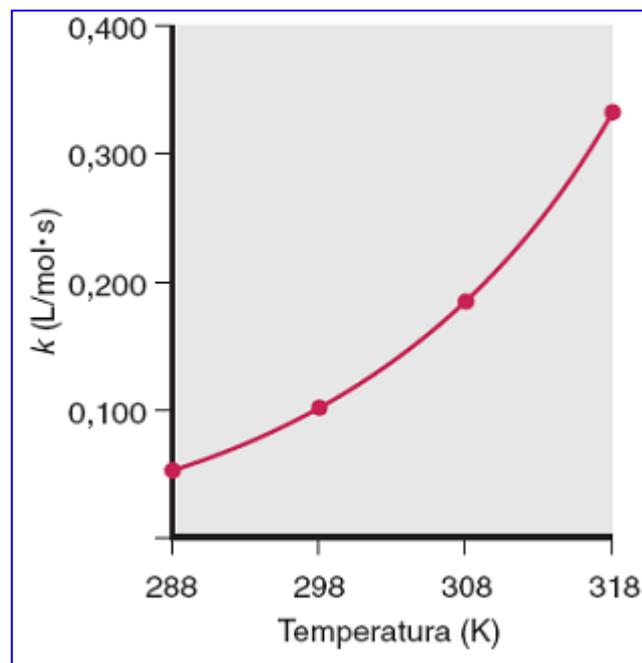
Dipendenza della costante di velocità dalla temperatura

- La velocità di reazione aumenta con la temperatura
- La costante di velocità k aumenta con la temperatura



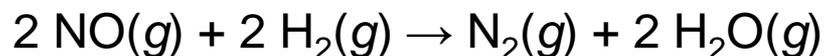
esperimento	[estere]	[H ₂ O]	T (K)	Velocità di reazione [mol/(L·s)]	k [L/(mol·s)]
1	0,100	0,200	288	$1,04 \times 10^{-3}$	0,0521
2	0,100	0,200	298	$2,02 \times 10^{-3}$	0,101
3	0,100	0,200	308	$3,68 \times 10^{-3}$	0,184
4	0,100	0,200	318	$6,64 \times 10^{-3}$	0,332

Aumento di v e k con T a concentrazione di reagenti costante



Ordini di reazione complessivi

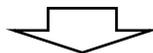
- L' **ordine complessivo** di una reazione è la somma degli ordini parziali dei reagenti.



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

- La reazione è del **secondo ordine** rispetto a NO, del **primo ordine** rispetto a H₂ e del **terzo ordine** complessivo.

La reazione è del **primo ordine** rispetto ad H₂ anche se il coefficiente stechiometrico per H₂ è 2



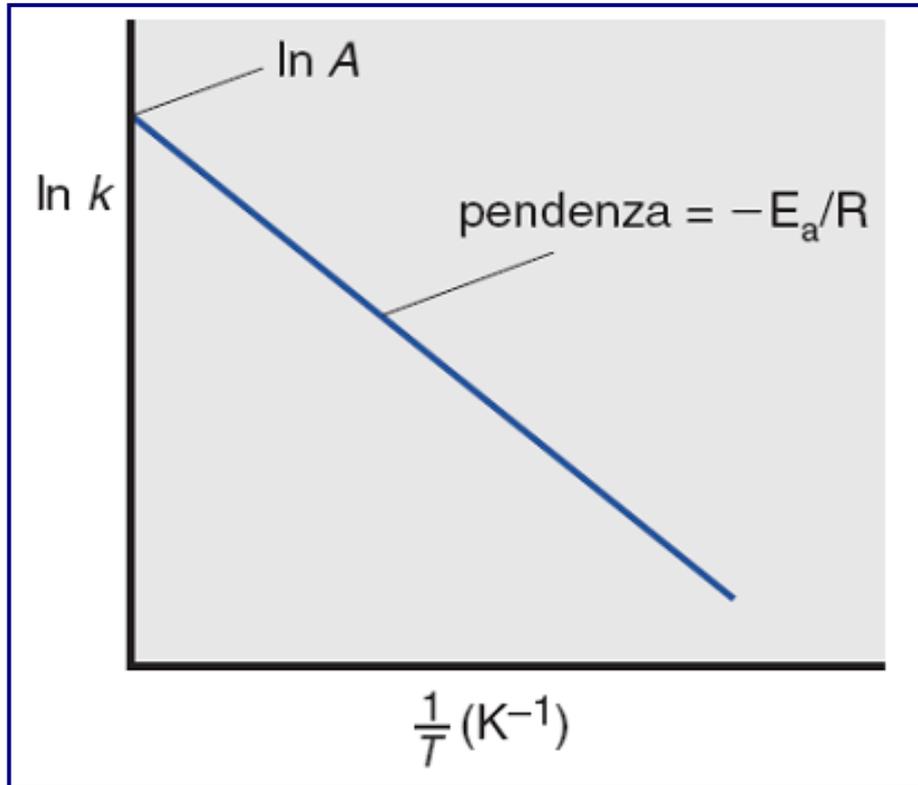
Gli ordini di reazione *devono* essere determinati *sperimentalmente* e non possono essere dedotti dall'equazione di reazione

Temperatura e costante di velocità

Equazione di Arrhenius

- La relazione tra k e T è espressa dall'**equazione di Arrhenius**:

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



k = costante di velocità alla temperatura T

E_a = energia di attivazione

R = costante universale dei gas

T = temperatura assoluta

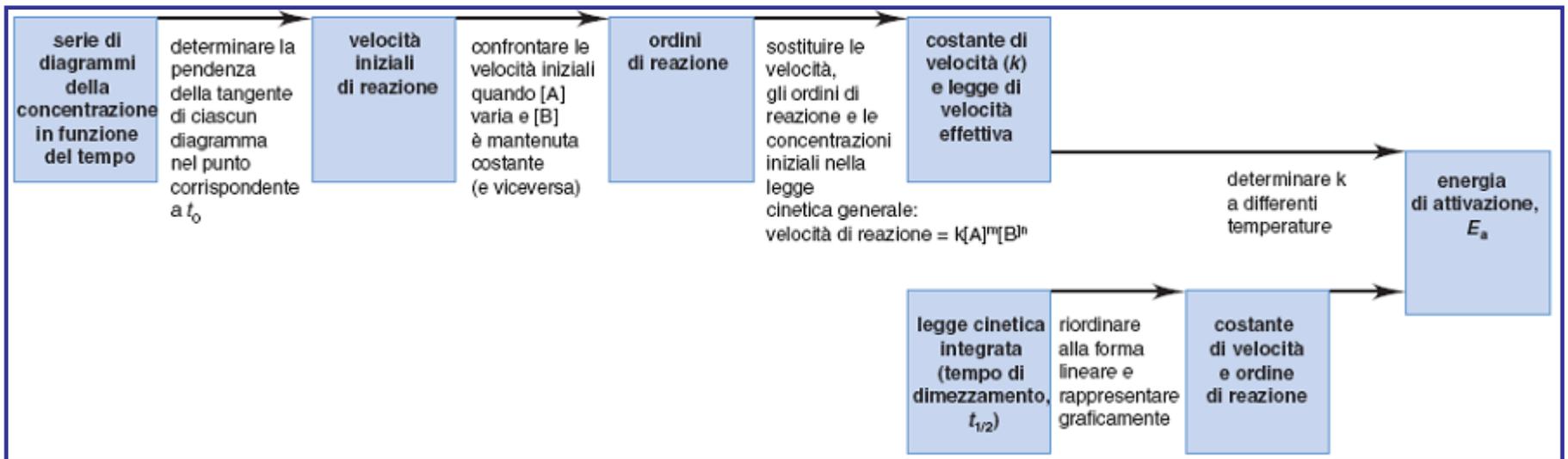
A = fattore di frequenza degli urti

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

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

Maggiore T \longrightarrow Maggiore k

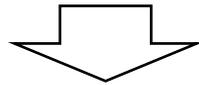
\longrightarrow Maggiore velocità



Teoria delle collisioni

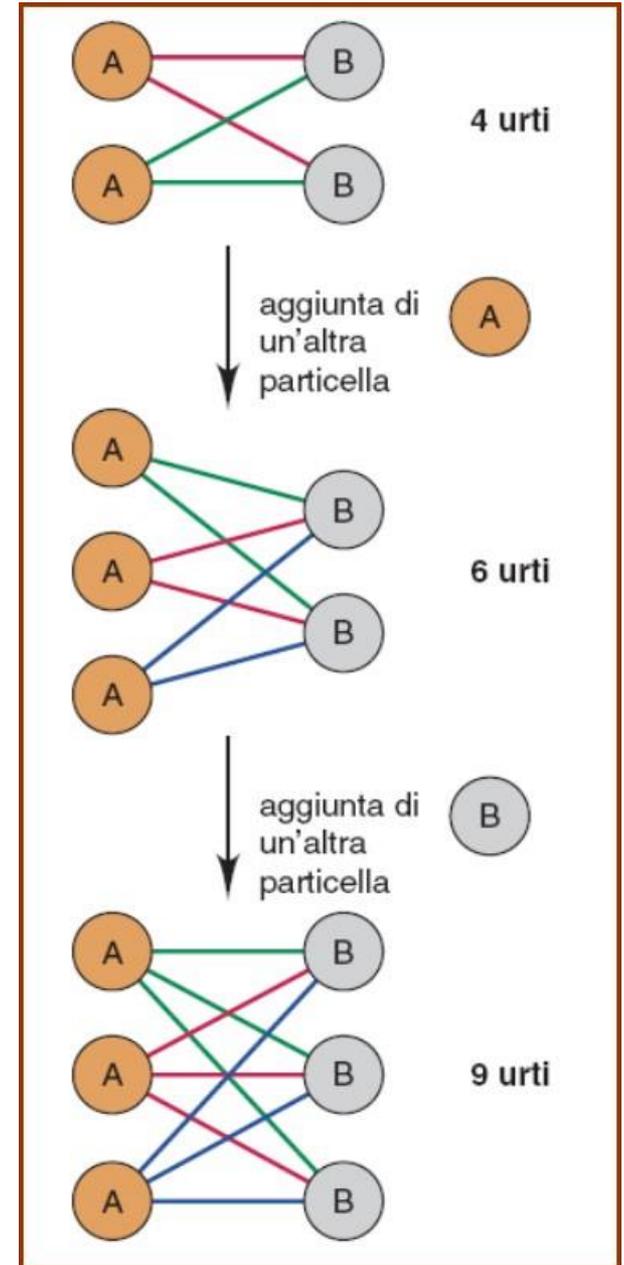
Teoria delle collisioni

- Le particelle si urtano per reagire
- La velocità di reazione aumenta all'aumentare della concentrazione di un reagente perchè porta a un maggior numero di collisioni
- Il numero di collisioni dipende dal **prodotto** del numero di particelle reagenti, non dalla loro somma



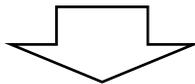
- Nella legge cinetica la velocità dipende dal prodotto delle concentrazioni

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



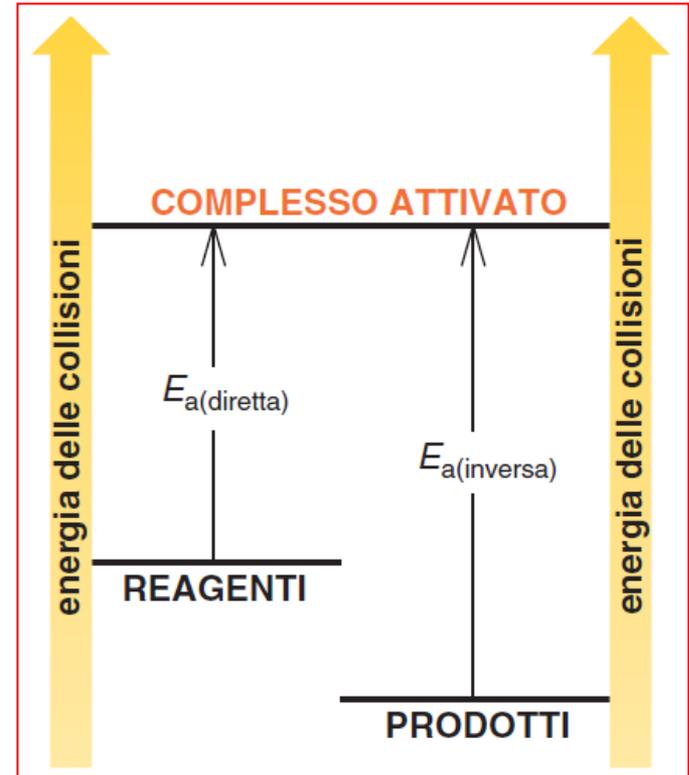
Energia di attivazione

- Le particelle reagiscono se le collisioni tra loro sono **efficaci**.
- Esiste un **valore soglia** dell'energia.
- Le particelle devono urtarsi con energia sufficiente per raggiungere uno stato attivato (**complesso attivato**).
- La differenza di energia tra i reagenti e lo stato attivato è l'**energia di attivazione** (E_a) della reazione



- **Minore** l'energia di attivazione, **più veloce** la reazione.

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

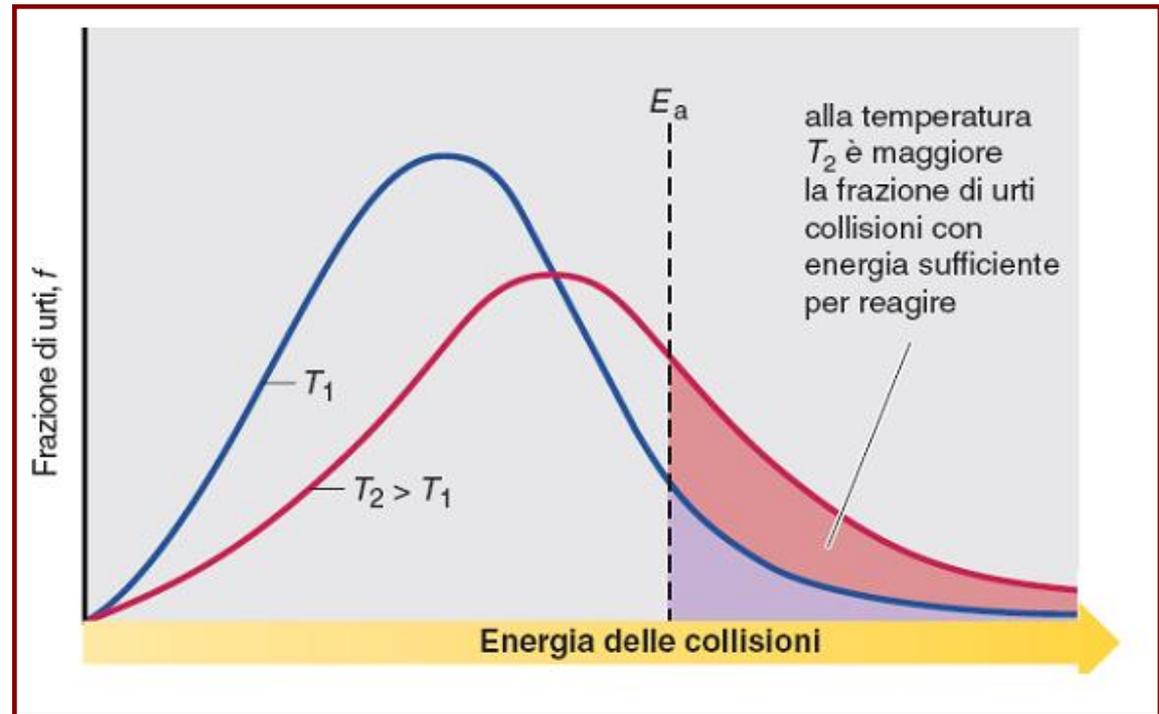


Effetto della temperatura sulla distribuzione dell'energia delle collisioni

- f = frazione di collisioni con energia superiore o uguale a E_a
- Un aumento di temperatura causa un aumento dell'energia cinetica delle particelle. Le collisioni diventano **più frequenti** e la velocità di reazione aumenta.
- A temperatura maggiore, la **frazione f** di collisioni con energia uguale o maggiore di E_a aumenta e la velocità di reazione aumenta.

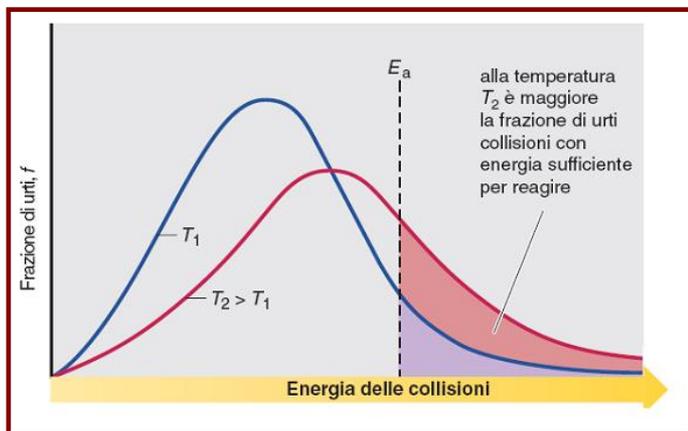
$$f = e^{-E_a/RT}$$

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$



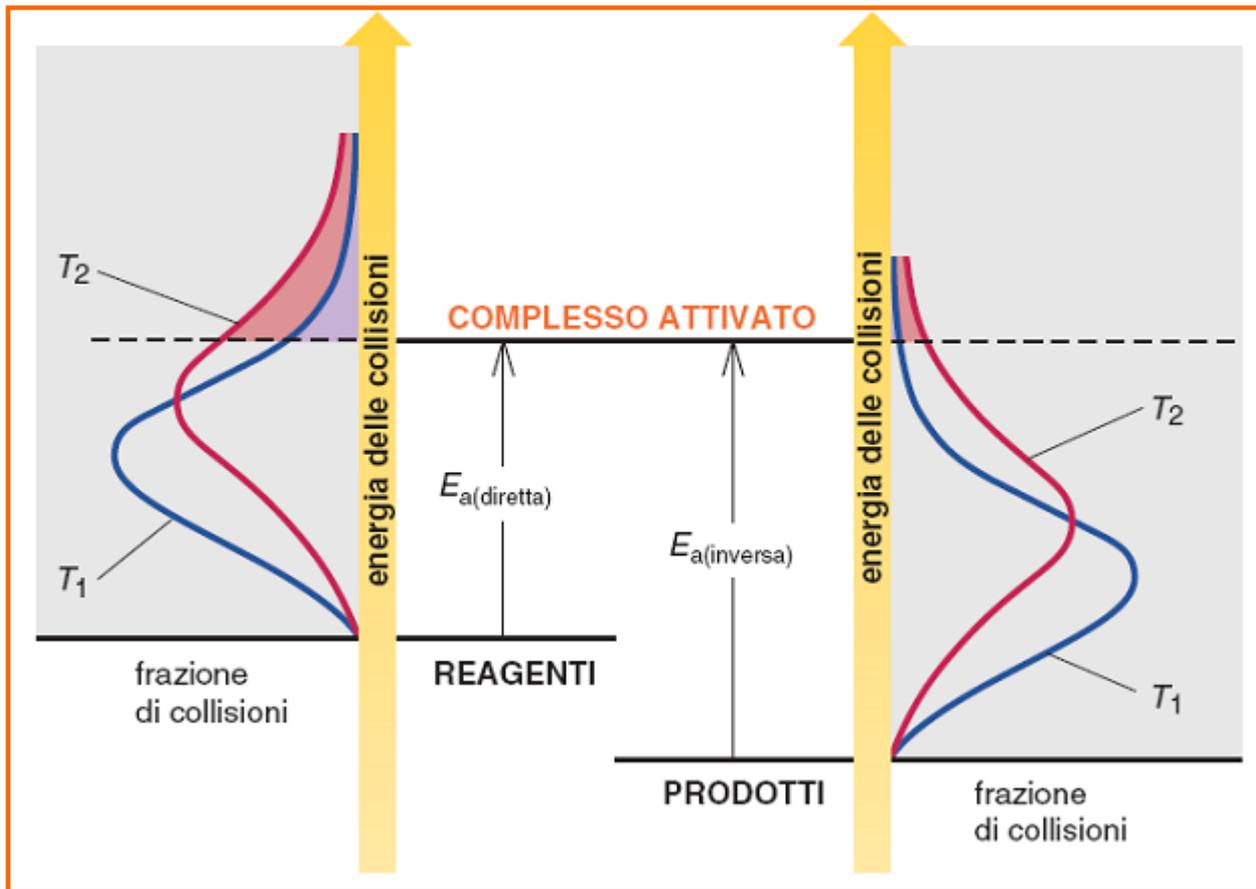
Minore E_a → Maggiore f → Maggiore k → Maggiore velocità

Effetto di T e di E_a sulla frazione f di collisioni di energia sufficiente per la reazione



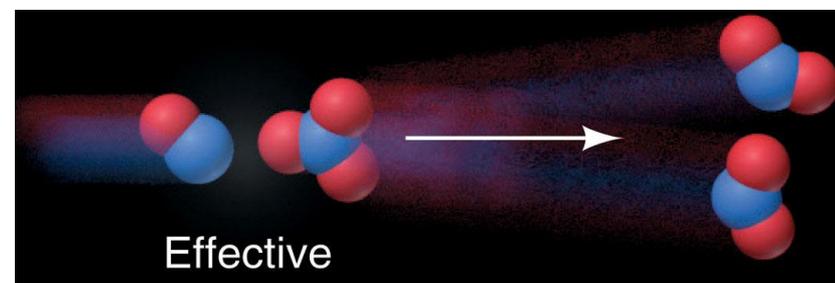
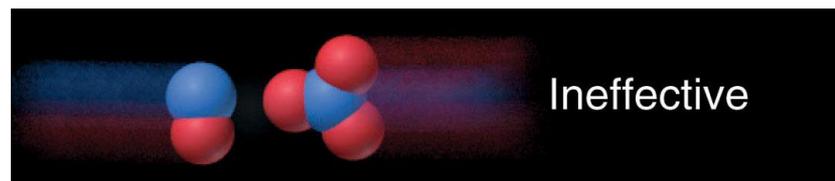
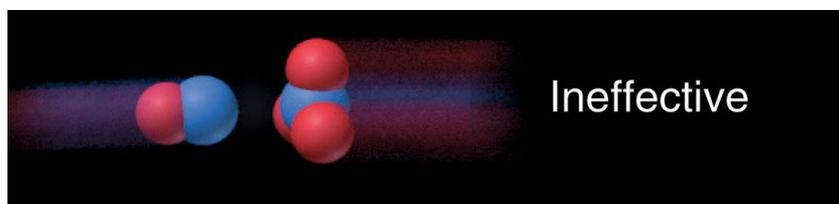
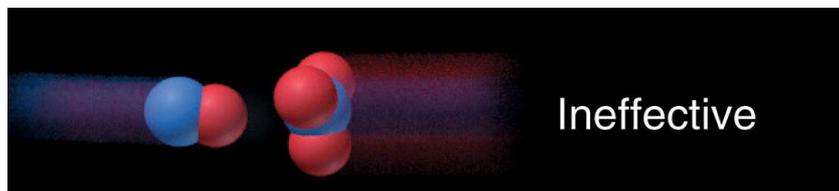
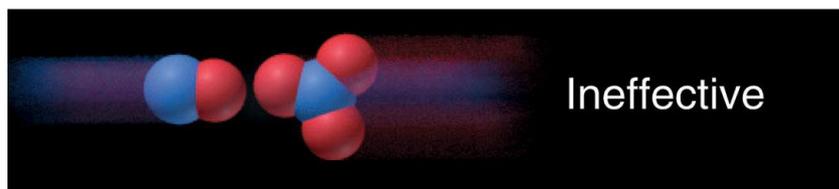
$$f = e^{-E_a/RT}$$

E_a (kJ/mol)	f (a $T = 298$ K)
50	$1,70 \times 10^{-9}$
75	$7,03 \times 10^{-14}$
100	$2,90 \times 10^{-18}$
T	f (a $E_a = 50$ kJ/mol)
25 °C (298 K)	$1,70 \times 10^{-9}$
35 °C (308 K)	$3,29 \times 10^{-9}$
45 °C (318 K)	$6,12 \times 10^{-9}$



Importanza dell'orientamento molecolare per un urto efficace

- Le molecole devono urtarsi in modo che entrino in contatto gli atomi che devono reagire (orientamento molecolare)



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

A è il fattore di frequenza

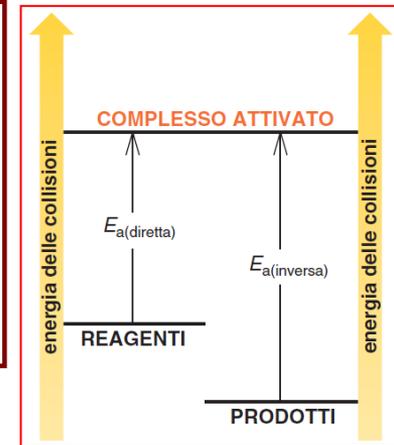
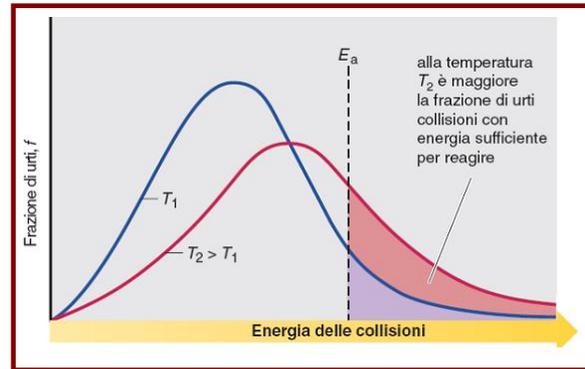
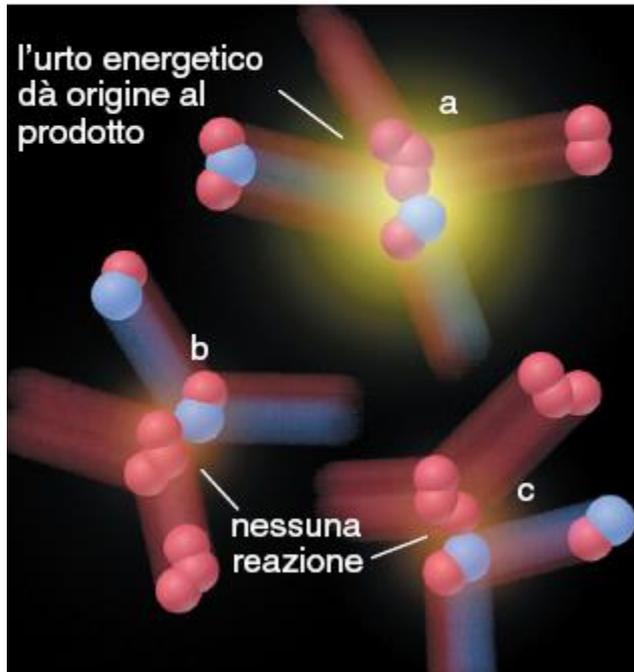
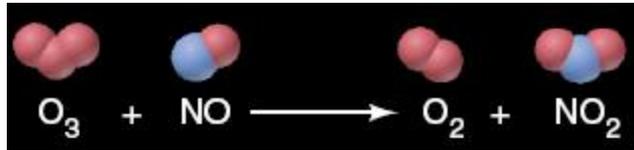
$$\mathbf{A = pZ}$$

- Z** è la frequenza degli urti
- p** è il fattore di probabilità di orientamento, è specifico di ogni reazione, è correlato alla complessità molecolare delle particelle che si urtano (rapporto tra gli urti efficaci e tutti gli urti)

- Esempio: nella reazione $\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ $p = 0.006$

Effetto dell'energia delle collisioni sulla velocità di reazione

- A una certa T non tutti gli urti tra le molecole hanno energia sufficiente per dare una reazione



l'urto a ha energia sufficiente per formare il prodotto

negli urti b e c , le molecole di reagenti rimbalzano semplicemente l'una sull'altra.

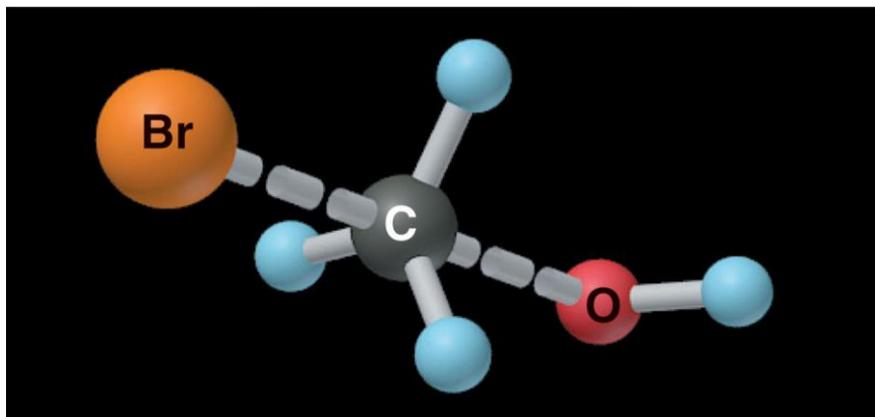
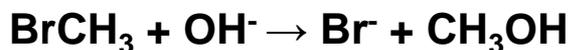
$$v = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n \dots$$

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

Teoria dello stato di transizione

Teoria dello stato di transizione

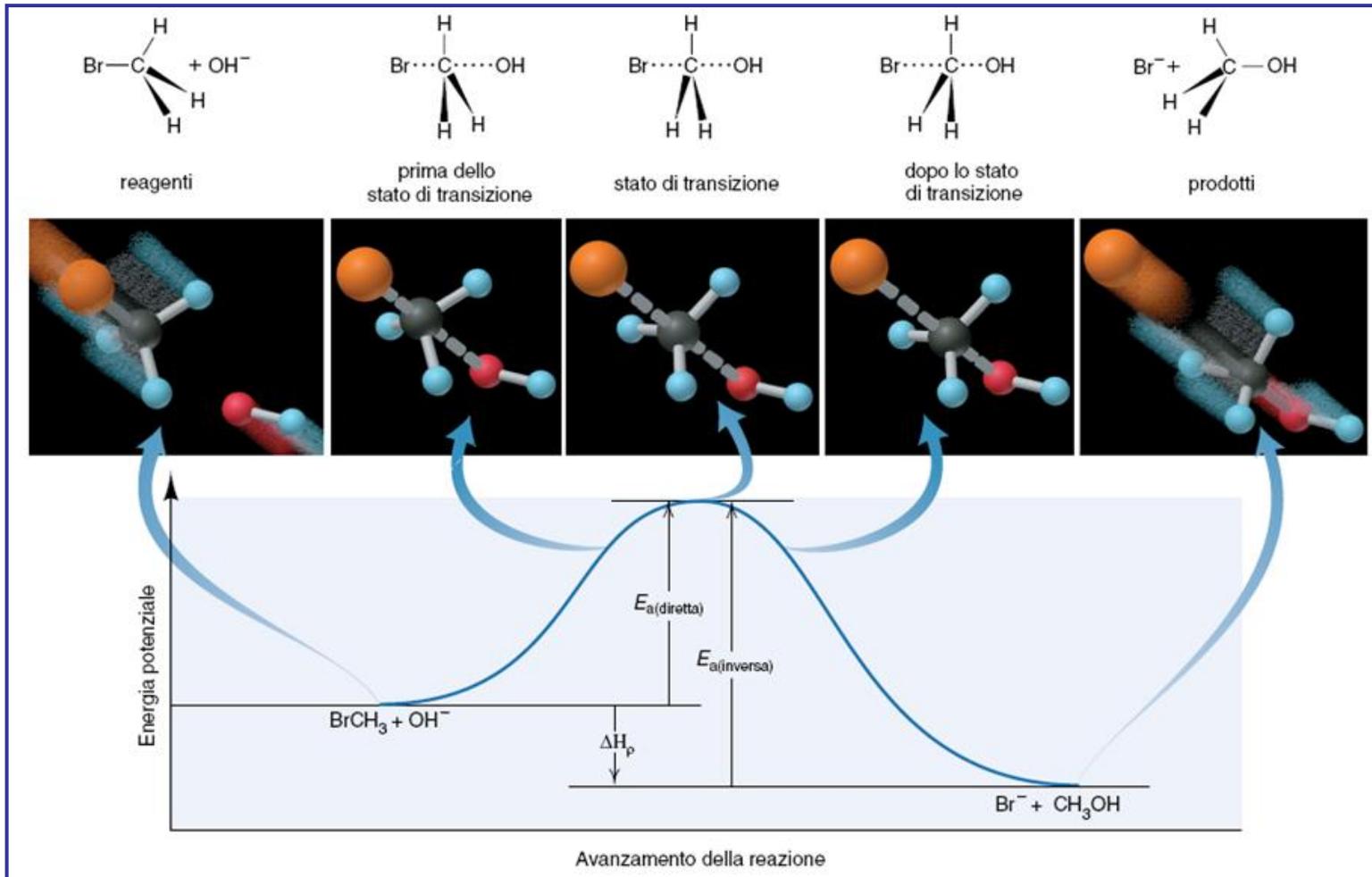
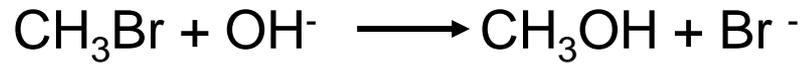
- Un urto efficace tra particelle porta alla formazione di uno **stato di transizione** o **complesso attivato**.
- Lo stato di transizione è una specie transiente tra reagente e prodotti, instabile, con **legami parziali** \Rightarrow non è un prodotto isolabile
- Lo stato di transizione si trova a un massimo di energia potenziale.
- L'energia di attivazione è l'energia necessaria per formare lo stato di transizione



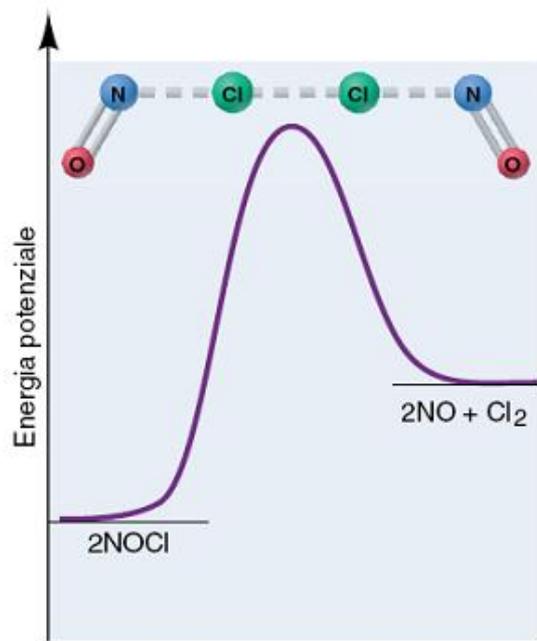
- Lo stato di transizione contiene legami parziali tra C e Br e tra C e O.
- Lo stato di transizione ha una geometria bipiramidale trigonale mentre BrCH_3 e CH_3OH hanno una geometria tetraedrica

Stato di transizione

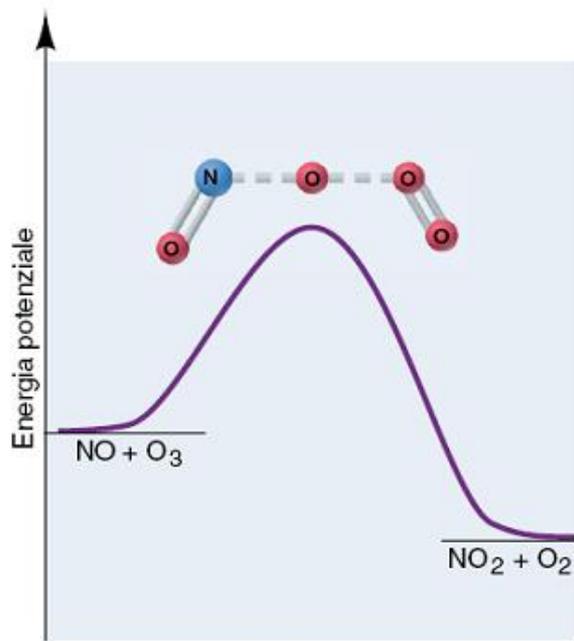
Diagramma dell'energia di reazione



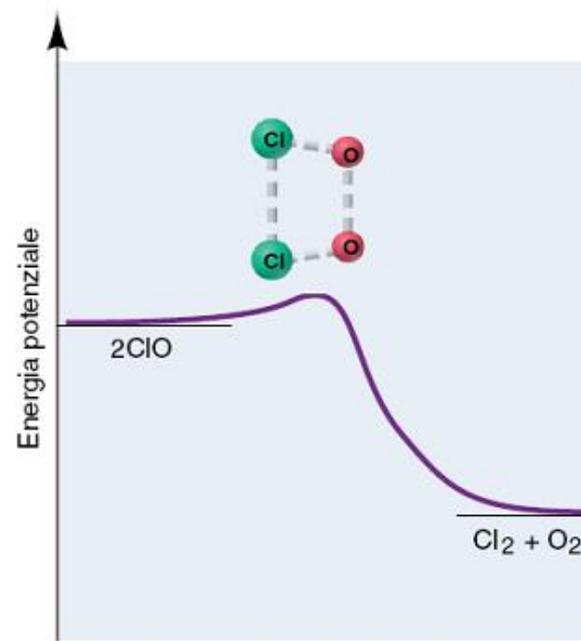
Diagrammi di energia e stato di transizione di tre esempi di reazione



A Avanzamento della reazione
 $2\text{NOCl}(g) \longrightarrow 2\text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g)$
 endotermica



B Avanzamento della reazione
 $\text{NO}(g) + \text{O}_3(g) \longrightarrow \text{NO}_2(g) + \text{O}_2(g)$
 esotermica



C Avanzamento della reazione
 $2\text{ClO}(g) \longrightarrow \text{Cl}_2(g) + \text{O}_2(g)$
 esotermica

Meccanismi di reazione

Meccanismi di reazione

- Il **meccanismo** di una reazione è una sequenza di singoli stadi di reazione (**stadi elementari**) la cui somma dà la reazione complessiva
- Ogni stadio elementare descrive un **singolo evento molecolare**
- Ogni stadio elementare è caratterizzato dal numero di particelle di reagente coinvolto in quello stadio (**molecolarità**)
- **Per uno stadio elementare l'ordine di reazione è uguale alla molecolarità**
⇒ la legge cinetica **può** essere dedotta dalla stechiometria della reazione

Stadio elementare	Molecolarità	Legge di velocità
$A \rightarrow \text{prodotto}$	Unimolecolare	velocità = $k[A]$
$2A \rightarrow \text{prodotto}$	Bimolecolare	velocità = $k[A]^2$
$A + B \rightarrow \text{prodotto}$	Bimolecolare	velocità = $k[A][B]$
$2A + B \rightarrow \text{prodotto}$	Trimolecolare	velocità = $k[A]^2[B]$

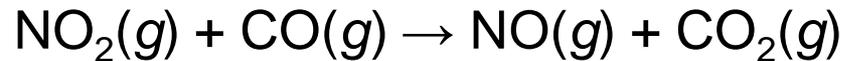
Meccanismi di reazione e legge cinetica

Primo stadio	$2 A \rightarrow C$	$v_1 = k_1[A]^2$	reazione lenta
Secondo stadio	$C + B \rightarrow D$	$v_2 = k_2[B][C]$	reazione veloce
<hr/>			
Reazione complessiva	$2 A + B \rightarrow D$	$v = k_1[A]^2$	

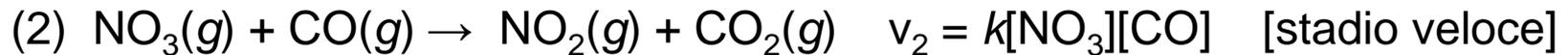
- La somma degli stadi elementari deve dare l'equazione complessiva
 - Gli stadi elementari devono essere fisicamente e chimicamente ragionevoli
 - La velocità complessiva di una reazione è limitata dalla velocità dello stadio più lento, **lo stadio determinante la velocità** (rate determining step)
- 
- Il meccanismo di reazione è un'ipotesi, la cui legge cinetica deve essere correlata con la legge cinetica sperimentale della reazione
 - Se il meccanismo è consistente con i dati sperimentali può essere utilizzato per prevedere i risultati in modo accurato, è un utile **modello** per la reazione

Lo stadio determinante la velocità - Esempio

- Lo stadio **più lento** di una reazione è **lo stadio determinante** o **limitante** la velocità



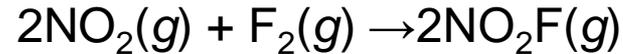
Meccanismo a due stadi:



Legge cinetica osservata: $v = k[\text{NO}_2]^2$

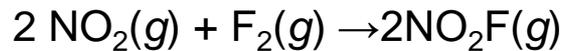
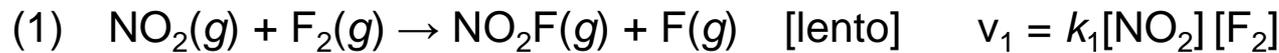
- La legge cinetica dello stadio determinante la velocità diventa la legge cinetica della reazione complessiva

Meccanismo di una reazione con stadio iniziale lento



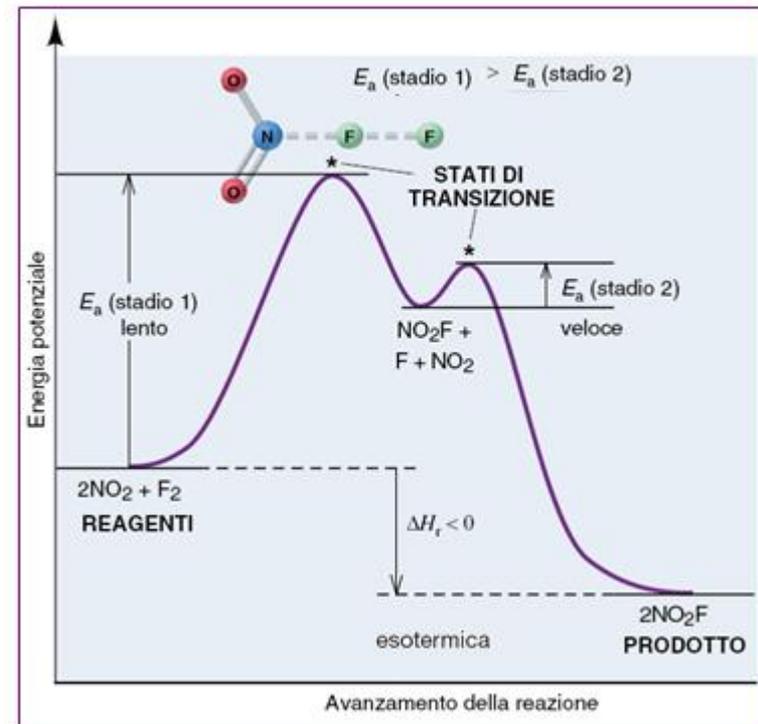
Legge cinetica sperimentale: $v = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$

Ipotesi di meccanismo:

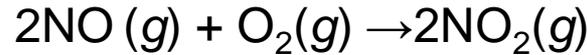


$$v = k_1[\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

- Entrambi gli stadi sono bimolecolari e chimicamente ragionevoli
- Lo stadio (1) è lo stadio lento (determinante la velocità)
- La legge cinetica si correla con la legge cinetica sperimentale **osservata**
- Il meccanismo è ragionevole



Meccanismo di una reazione con stadio iniziale veloce



Legge cinetica sperimentale: $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$

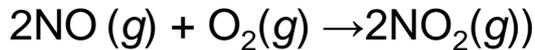
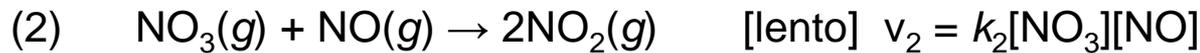
Ipotesi di meccanismo:



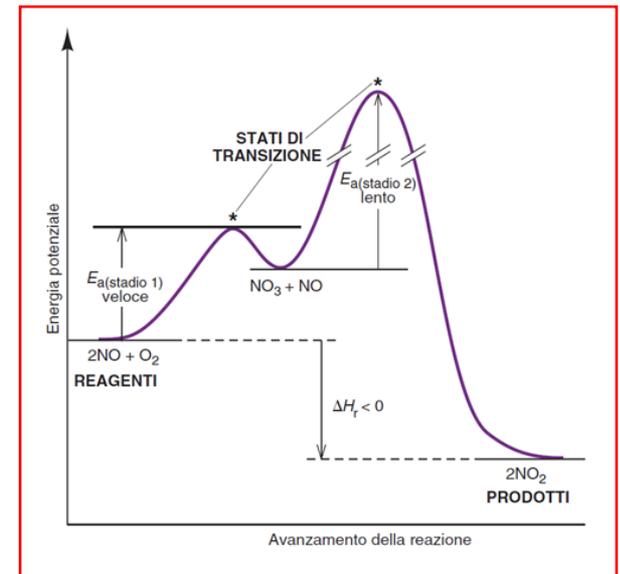
$$v_{1\text{inversa}} = k_{-1}[\text{NO}_3]$$

Quando lo stadio (1) ha raggiunto l'equilibrio: $v_{1\text{diretta}} = v_{1\text{inversa}}$

$$k_1[\text{NO}][\text{O}_2] = k_{-1}[\text{NO}_3]$$



Entrambi gli stadi sono bimolecolari
e chimicamente ragionevoli.



$$k_1[\text{NO}][\text{O}_2] = k_{-1}[\text{NO}_3]$$

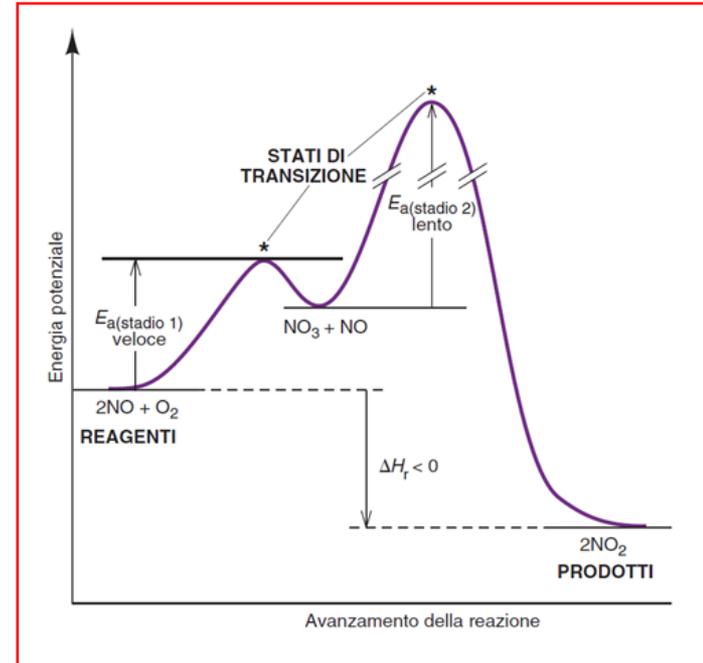
$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}][\text{O}_2]$$

$$v_2 = k_2[\text{NO}_3][\text{NO}] = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}][\text{O}_2] \right) [\text{NO}]$$

$$v_2 = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

in accordo con la legge cinetica sperimentale osservata

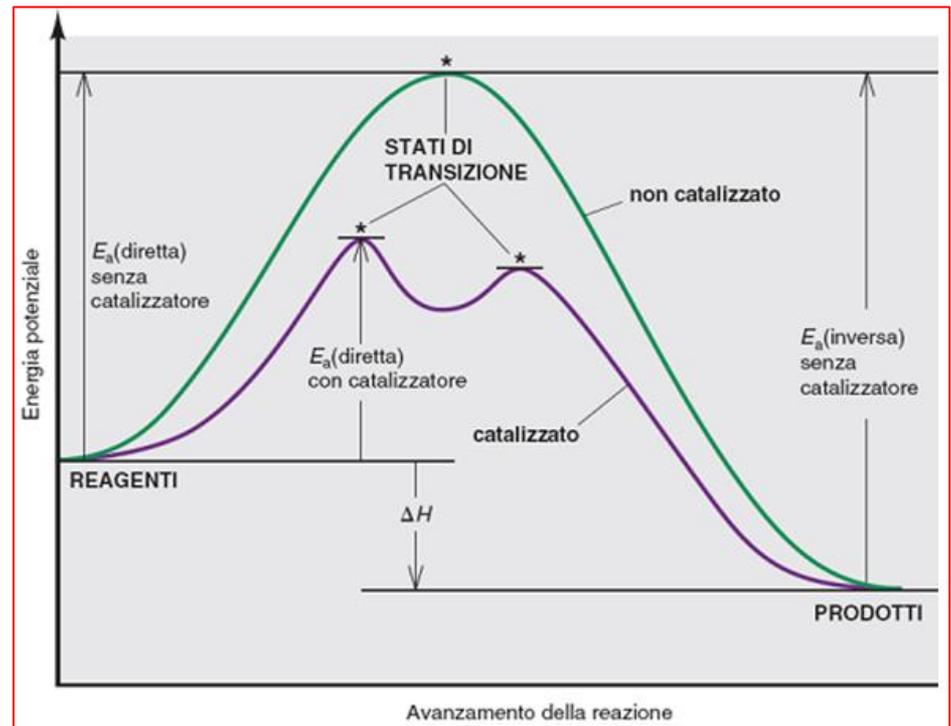
Nella legge cinetica complessiva compaiono solo i reagenti coinvolti nello stadio determinante la velocità di reazione.



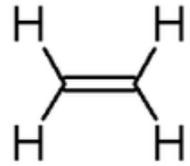
Catalizzatori

- Un catalizzatore abbassa l'energia di attivazione E_a di una reazione e quindi comporta un aumento della costante di velocità, k e della velocità di reazione
- Un catalizzatore aumenta la velocità della reazione *diretta* e di quella *inversa*
- Un catalizzatore abbassa E_a fornendo un differente cammino di reazione ad energia più bassa

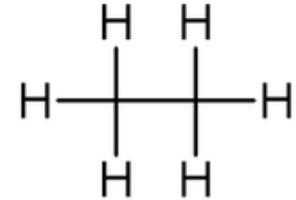
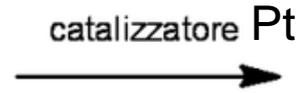
- Ogni catalizzatore ha il proprio specifico modo di funzionamento
- Un catalizzatore non dà più prodotto rispetto alla reazione non catalizzata, dà più rapidamente il prodotto



Esempio di catalisi: idrogenazione degli alcheni



+



alchene

