CONCETTI FONDAMENTALI SULLE REAZIONI CHIMICHE

termodinamica chimica: esamina l'aspetto energetico della reazione, e confrontando reagenti e prodotti, fornisce il il modo per prevederne la spontaneità. Non ci dà informazioni sul tempo.

cinetica: fornisce informazioni riguardo: VELOCITÀ e MECCANISMO

VELOCITÀ DELLE REAZIONI

Si intende la quantità di reagente che si consuma nell'unità di tempo o anche la quantità prodotta nell'unità di tempo.

$[V] = \frac{\text{MOLARITÀ}}{\text{secondi}}$

LA VELOCITÀ DIPENDE DA: - NATURA DEI REAGENTI: ad esempio reazioni redox, neutralizzazione, precipitazione, possono essere istantanee o durare di più a seconda delle sostanze coinvolte

- CONCENTRAZIONE REAGENTI: Più grande è la concentrazione, maggiore è la quantità di molecole, maggiore la probabilità di contatto (molto). (FASE OMOGENEA).

sostanze reagenti distribuite in più fasi → [FASE ETEROGENEA: maggiore è la superficie di contatto tra le fasi in cui sono distribuiti i reagenti, maggiore è velocità]

- TEMPERATURA l'aumento di una 10 di °C aumenta V di reazione (ricordo refrigerazione cibi).

- CATALIZZATORI:

LEGGE DELLA VELOCITÀ

$$aA + bB \longrightarrow cC$$

- T COSTANTE la legge è $V = K[A]^m[B]^n$
- K = COSTANTE SPECIFICA DI VELOCITÀ $[K] = \frac{L}{mol \cdot s}$
- m / n: ordine di reazione secondo A e secondo B
- m + n = ordine GLOBALE di reazione

Se ad esempio $m = 0 \rightarrow V = K[B]^n$ cioè la velocità dipende solo dalla concentrazione di B

K, m, n DETERMINATI SPERIMENTALMENTE: per fare ciò, si misura nel tempo la variazione della concentrazione della sostanza in esame partendo da quantità note iniziali, mantenendo costanti tutti gli altri fattori che ne influenzano la velocità di reazione. Se la reazione è tra due sostanze, si mantiene costante T e la concentrazione dell'altro reagente.

esempi: REAZIONE la cui V dipende da 1 COMPONENTE: se raddoppio la sua concentrazione, e vedo che V iniziale raddoppia, allora è diretta

MASTER COPY Tel. 050 8312126 Cell. 388 9837745

1, la velocità quadruplica, è di ordine 2.

$$k = \frac{V_{IN(2)}}{C_{IN(1)}} = \frac{V_{IN(2)}}{C_{IN(2)}} \qquad V_{IN(2)} = 2\,V_{IN(2)}$$

Se i reagenti sono 2: calcolo velocità iniziale. Poi la ricalcolo dopo aver raddoppiato la concentrazione di un reagente; poniamo che esso quadruplichi. Allora V è del secondo ordine rispetto a lui (dipende dal suo quadrato). Se raddoppio la conc. dell'altro, vedo che V duplica, allora è di ordine 1 rispetto a lui. ORDINE TOTALE = 2+1 = 3

$$V = k[A]^2[B]$$

$$k = \frac{V_{IN(1)}}{[A]_0^2[B_0]} = \frac{V_{IN(2)}}{[2A_0]^2[B_0]} = \frac{V_{IN(3)}}{[2A_0]^2[2B_0]}$$

EQ. CINETICA EQ. DI ORDINE 1

Quando la reazione è talmente veloce che la velocità misurata non corrisponde alla concentrazione istantanea dei reagenti (perché un piccolo pezzo già si sono consumati), si ricorre al calcolo DIFFERENZIALE, con cui calcolo V ad ogni ISTANTE.

ESEMPIO: DECOMPOSIZIONE di A $\boxed{A \longrightarrow \text{prodotti}}$

$V = k[A]$ $\quad v = \frac{-d[A]}{dt}$ → reazione istantanea di A

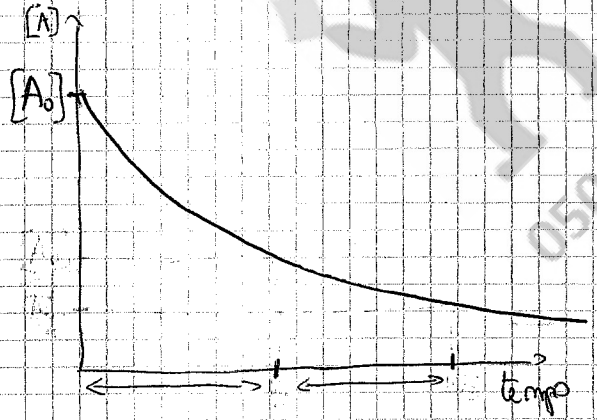
→ Conc. attuale di A.

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

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k\,dt \qquad -\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k\int_0^t dt \qquad -\ln\frac{[A]}{[A_0]} = kt \qquad \ln\frac{[A_0]}{[A]} = kt$$

EQ. CINETICA REAZIONI 1° ORDINE:

$$\boxed{k = \frac{1}{t}\ln\frac{[A_0]}{[A]}}$$



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

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

Tempo di dimezzamento

Tempo necessario affinché metà di una data quantità di campione risulti dimezzata si chiama TEMPO DI DIMEZZAMENTO del campione $\{t_{1/2}\}$

Per una reazione del I ordine, per ogni successivo periodo di dimezzamento, la quantità di sostanza reagente si riduce della metà rispetto alla quantità corrispondente al periodo precedente.

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{[A_0]}{[A]} \text{ diventa } \boxed{k = \frac{1}{t_{1/2}}\ln\frac{[A_0]}{[A_0]/2} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}} \quad \{k] = s^{-1}$$

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

Quando $t_{1/2}$, possiamo per ricalcolare la concentrazione reagita dopo un tempo scelto a piacere.

ESEMPIO: Ponendo le concentrazioni diverse della stessa sostanza, si vede subito che dopo lo stesso intervallo di tempo, la percentuale di massa reagita è la stessa.

DUNQUE LA REAZIONE È DEL 1° ORDINE PERCHÉ LA QUANTITÀ DI SOSTANZA DECOMPOSTA NELLO STESSO PERIODO DI TEMPO È INDIPENDENTE DALLA QUANTITÀ INIZIALE DELLA SOSTANZA STESSA.

Infatti ponendo due concentrazioni diverse, per avere una percentuale dimezzata della stessa sostanza, deve passare lo stesso tempo, detto $t_{1/2}$.

EQ. CINETICA EQ. DEL 2° ORDINE.

$$aA + bB \longrightarrow \text{prodotti}$$

dove $a \neq b$ $[A_0] \neq [B_0]$ allora $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = -\frac{d[B]}{dt}$

integrando si ha $k = \frac{1}{t([A_0]-[B_0])} \ln \frac{[B_0][A]}{[A_0][B]}$

se $[A_0] = [B_0]$ $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ $-\frac{d[A]}{[A^2]} = k\,dt$

integrando (da $[A_0]$ a $[A]$ e da 0 a t) $k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]}\right)$

Anche per $2A \longrightarrow$ prodotti ($2HI = H_2 + I_2$)

Ponendo $[A] = [A_0]/2$ e $t = t_{1/2}$

$$k = \frac{1}{t_{1/2}}\left(\frac{1}{[A_0]/2} - \frac{1}{[A_0]}\right) = \frac{1}{t_{1/2}} \times \frac{1}{[A_0]} \longrightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[A_0]}$$

Allora, per reazioni di ordine 2, il tempo di dimezzamento dipende dalla concentrazione iniziale di A: SONO INVERSAMENTE PROPORZIONALI.

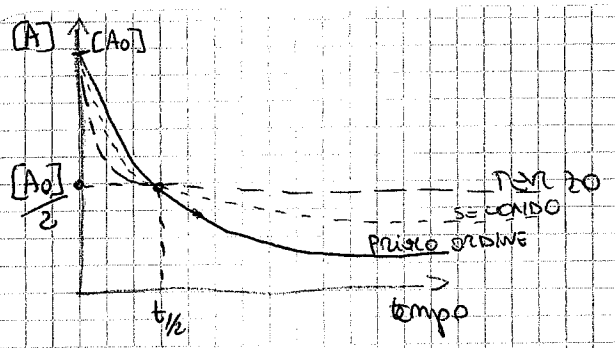
$$k = \frac{L}{mol \cdot s}$$

ESEMPIO: consideriamo la reazione $2HI = H_2 + I_2$.

Se è del 2° ordine, per ogni intervallo di tempo t e per ogni $[A_0]$ e $[A]$ deve soddisfare $k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]}\right)$ e devo ottenere stessi valori di k.

Allora concludo che $v = k[HI]^2$

WWW.MUSICA.COM
LEZIONI PRIVATE
328/9837745



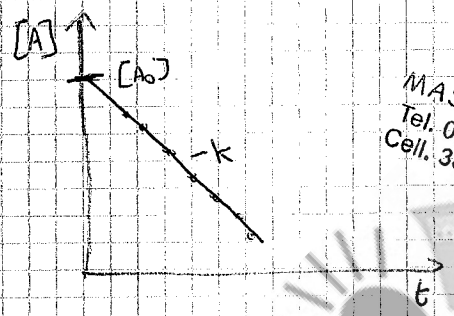
Partendo dalla stessa concentrazione iniziale, $t_{1/2}$ è lo stesso per tutte e 3 le reazioni.
Per la reazione, $t_{1/2}$ resta più costante, mentre per quella del secondo $t_{1/2}$ cresce con il diminuire della concentrazione; per ordine 3 lo fa in modo ancora più pronunciato.

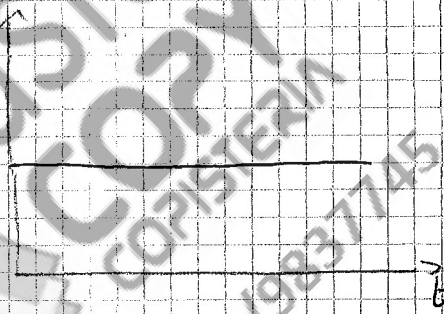
ORDINE ZERO

La velocità è indipendente dalla concentrazione del reagente, e quindi è costante nel tempo:

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

$$\int_{[A_0]}^{[A]} d[A] = -k\int_0^t dt \qquad [A] - [A_0] = -kt \qquad [A] = [A_0] - kt$$





ESEMPIO: CATALISI ETEROGENEA reazione gassosa A che reagisce alla superficie di un catalizzatore solido: se la pressione di A è abbastanza alta, tutti i "CENTRI ATTIVI" del catalizzatore sono occupati dal reagente, e aumentando ulteriormente la pressione (quindi CONCENTR. di A) non influenza la velocità di reazione, che rimane costante, per cui la reazione è di ordine ZERO.
Se la pressione però è sufficientemente bassa, non tutti i centri attivi sono già occupati dal reagente adsorbito, e la velocità diventa direttamente proporzionale alla pressione di A. In queste condizioni la reazione è di ordine 1.

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

MOLECOLARITÀ DELLE REAZIONI E MECCANISMO

Conoscere l'ordine di una reazione è il punto di partenza per indagare sul suo meccanismo. La reazione procede quasi sempre attraverso stadi intermedi con formazione di COMPOSTI INSTABILI non sempre rivelabili sperimentalmente, ma si possono dedurre dalla legge di velocità della reazione.
PROCESSO ELEMENTARE = STADIO INTERMEDIO DELLA REAZIONE, e può essere:

- monomolecolare se esso coinvolge una sola molecola

$$A \longrightarrow S \text{ (stadio intermedio)}$$

- bimolecolare: coinvolge contemporaneamente 2 molecole, UGUALI o DIVERSE

$$A + A \longrightarrow S \quad (\text{STADIO INTERMEDIO})$$
$$A + B \longrightarrow S$$

- trimolecolare coinvolte tre molecole

$$A + A + A \longrightarrow S$$
$$A + A + B \longrightarrow S$$
$$A + B + C \longrightarrow S$$

MOLECOLARITÀ: CONCETTO TEORICO ⟶ suggerisce un dato del meccanismo.

ORDINE: CONCETTO SPERIMENTALE ottenuto dalla legge delle velocità.

ESEMPIO $\underbrace{V = K[NO]^2[O_2]}_{\text{LEGGE VELOCITÀ}}$ $\quad 2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$

Dalla legge si può dedurre che la reazione avviene con singolo processo trimolecolare. Poiché sono poco probabili meno rispetto un meccanismo che procede attraverso due PROCESSI BIMOLECOLARI

(veloce) $NO + O_2 \longrightarrow NO_3$
(lento) $NO_3 + NO \longrightarrow 2NO_2$
$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$

A ciascun processo elementare compete una velocità di reazione, che è espressa mediante una legge in cui m ed n (coefficienti) sono quelli stechiometrici.

La VELOCITÀ GLOBALE è condizionata dal processo più lento.

$V = K_1[NO_3][NO]$ (2° ORDINE, processo più lento)

tuttavia (ovvio) dal fatto che nel processo elementare veloce l'equilibrio viene raggiunto rapidamente dall'equilibrio CHIMICO scriviamo:

$$K_{2eq} = \frac{[NO_3]}{[NO][O_2]} \qquad [NO_3] = K_2[NO][O_2]$$

Sostituendo $V = K_1 K_2 [NO][O_2][NO] = \underline{\underline{K[NO]^2[O_2]}}$

UGUALE ALLA MISURATA sperimentalmente

CINETICA DEI SISTEMI COMPLESSI DI REAZIONE

REAZIONI REVERSIBILI (DI EQUILIBRIO)

Molte reazioni avvengono in un verso ma anche in quello opposto. All'equilibrio le velocità diretta e inversa si equivalgono (equilibrio dinamico). Consideriamo una reazione del 1° ordine in entrambi i versi. $A \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} B$

vel. di trasform. di A $\quad V_A = K_1[A]$

vel. di reazione di B $\quad V_B = K_{-1}[B]$

velocità effettiva di come A si trasforma in B: $V = -\frac{d[A]}{dt} = K_1[A] - K_{-1}[B]$

Dato che $[B] = [A_0] - [A]$ allora $\quad V = -\frac{d[A]}{dt} = K_1[A] - K_{-1}([A_0] - [A])$