

◀ FIGURA 13.1 La velocità di una reazione chimica

# VELOCITA' di REAZIONE

$$v = \frac{\text{Variazioni di concentrazione}}{t \text{ impiegata}}$$

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{dc}{dt}$$

Quali sono le dimensioni di una velocità di reazione??

**E' una definizione che ha senso NON all'equilibrio!!!**

Data la reazione:



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

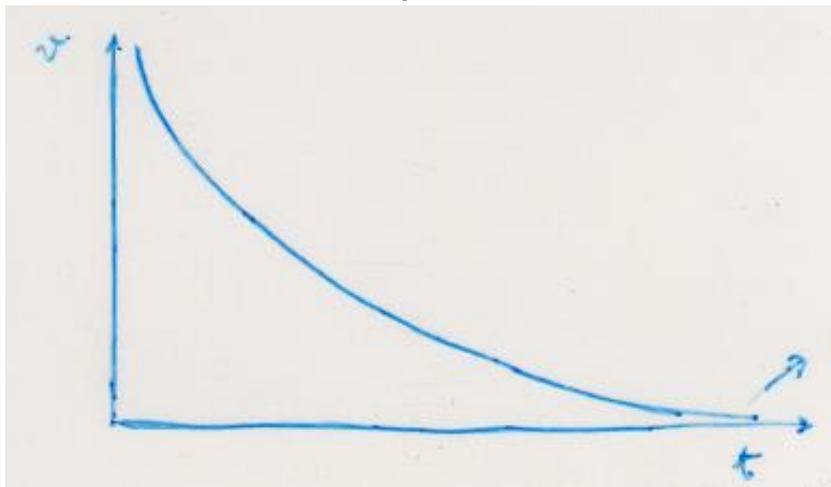
Esempio:



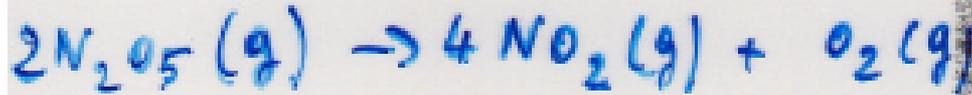
Passando dalle variazioni finite a quelle infinitesime...

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

Cosa succede alla velocità di questa reazione nel tempo??

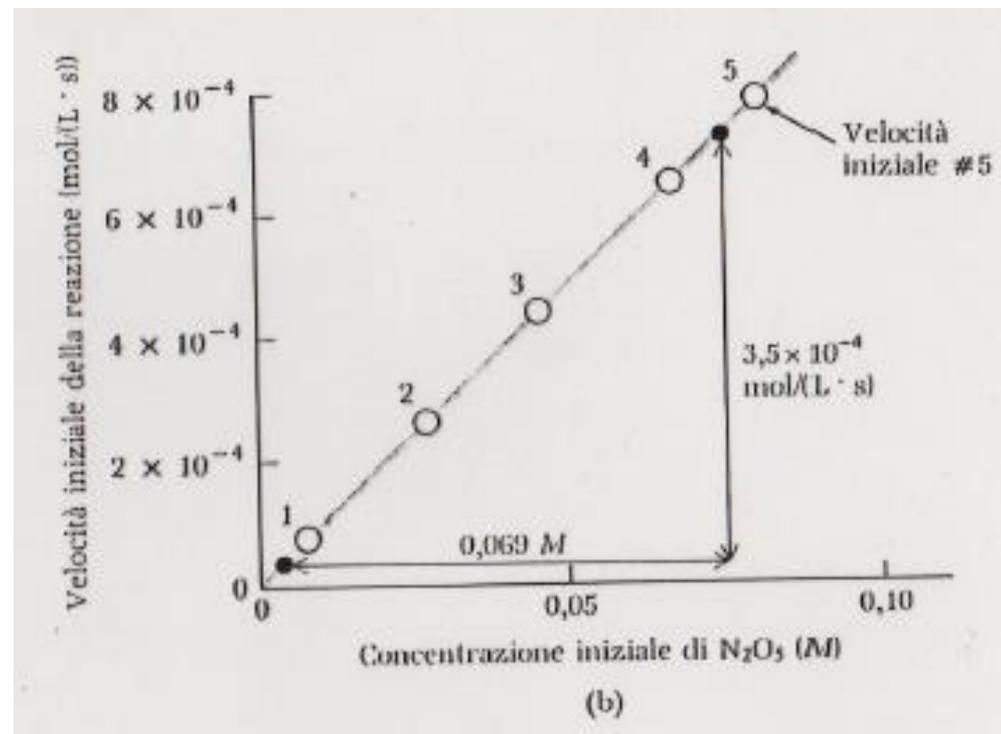
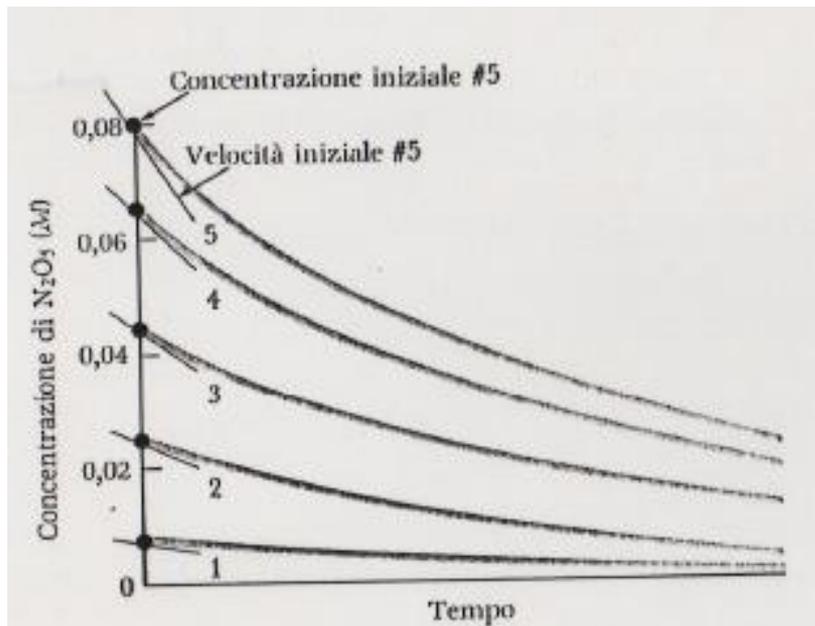


Andamento asintotico



$$v = - \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t}$$

**Esperimento:** ricaviamo le velocità iniziali al variare della concentrazione iniziale



Per l'esperimento precedente vale la legge per la velocità iniziale:

$$v_0 = k [N_2O_5]_0$$

Tale legge può essere estesa e generalizzata, fino a quando la reazione inversa può essere trascurata.

$$v = K [N_2O_5] = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt}$$

Questa equazione viene definita **equazione di velocità** e vale per qualsiasi istante  $t$  della reazione

# EQUAZIONE di VELOCITA'

In generale:

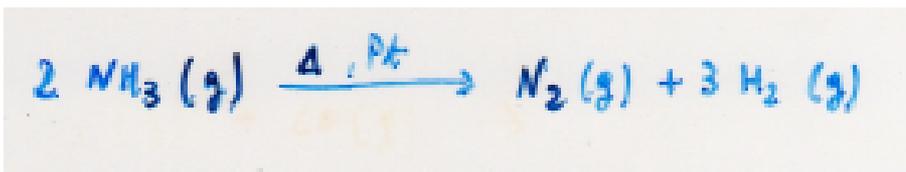
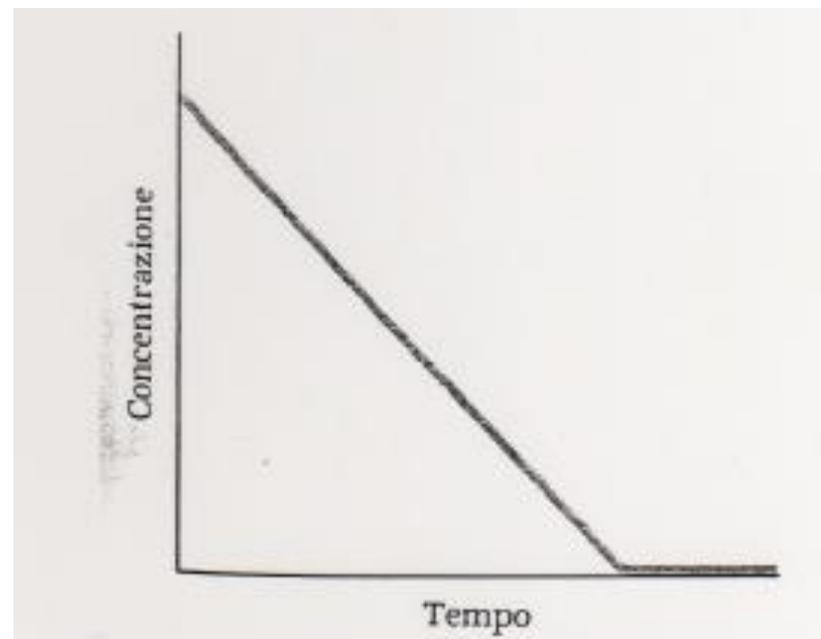
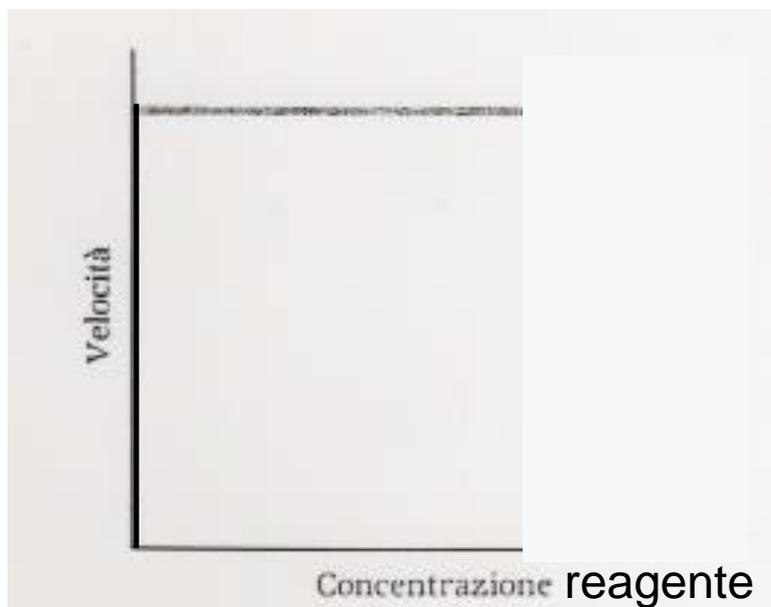
$$v = K [\text{reagenti}]^a$$

L'esponente **a** nella equazione di velocità è definito **ordine della reazione**

a	Reazione di ordine
0	Zero
1	Uno
2	Due

In una reazione di ordine zero la legge di velocità si riduce a  $v = K$

# REAZIONE di ORDINE 0



L'Ammoniaca si decompone a velocità costante, fino a quando scompare completamente e la reazione si blocca improvvisamente.

Dalla equazione chimica bilanciata non può essere fatta nessuna ipotesi in merito all'ordine della reazione e alla equazione di velocità

Infatti:



Ha una equazione cinetica di questo tipo:

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

E non →

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

La reazione sopra descritta è del **II° ordine** per quel che riguarda la concentrazione di  $\text{NO}_2$  e di ordine zero per quel che riguarda la concentrazione di  $\text{CO}$  (la velocità di reazione non dipende dalla concentrazione di  $\text{CO}$ ).

## Esempi:



$$v = k [\text{H}_2] [\text{Icl}]$$

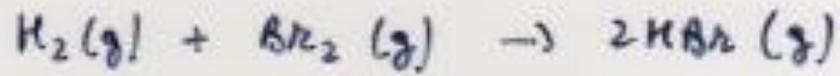
La somma degli esponenti delle concentrazioni nella equazione di velocità è definita **ORDINE COMPLESSIVO** della reazione

## Casi complicati:



$$v = k [\text{O}_3]^2 [\text{O}_2]^{-1}$$

→ Ordine negativo!!!



$$v = k \frac{[\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k' [\text{HBr}]}$$

Reazione del 1° ordine rispetto H, ma non ha ordine specifico rispetto a Br<sub>2</sub>

Quindi la reazione non ha ordine complessivo determinabile!!!

# REAZIONE del 1° ORDINE

Data la reazione semplice:

**A → Prodotti**

Vale la legge:

$$v = k [A]$$

E per la definizione di velocità di reazione:

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

## Integrando l'equazione cinetica...

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

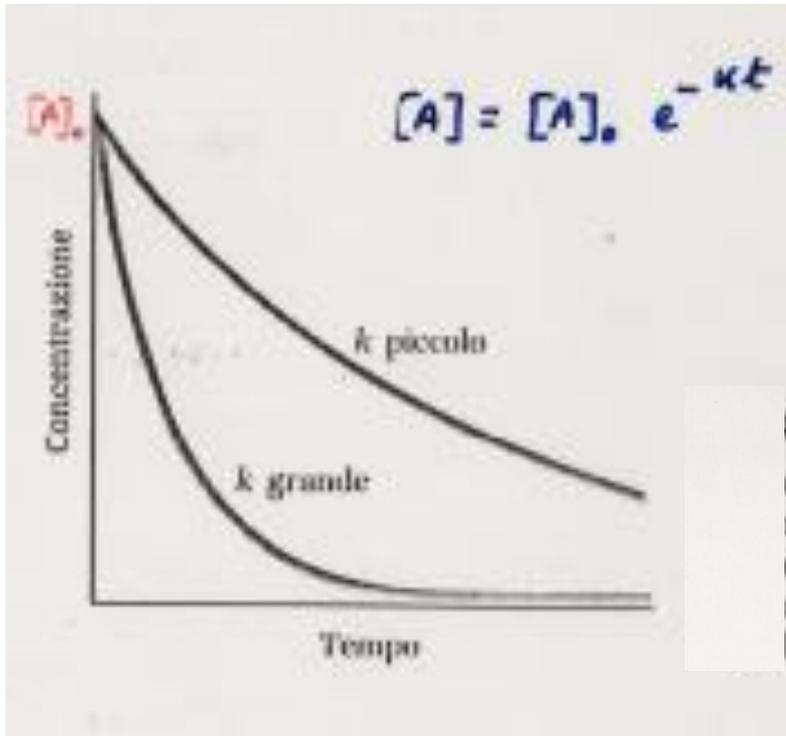
Si ha un decadimento esponenziale della concentrazione di A nel tempo.

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

Registrando la variazione nel tempo di [A] è poi possibile costruire un grafico riportando punto per punto in ordinata  $\ln [A]$  ed in ascissa il tempo.

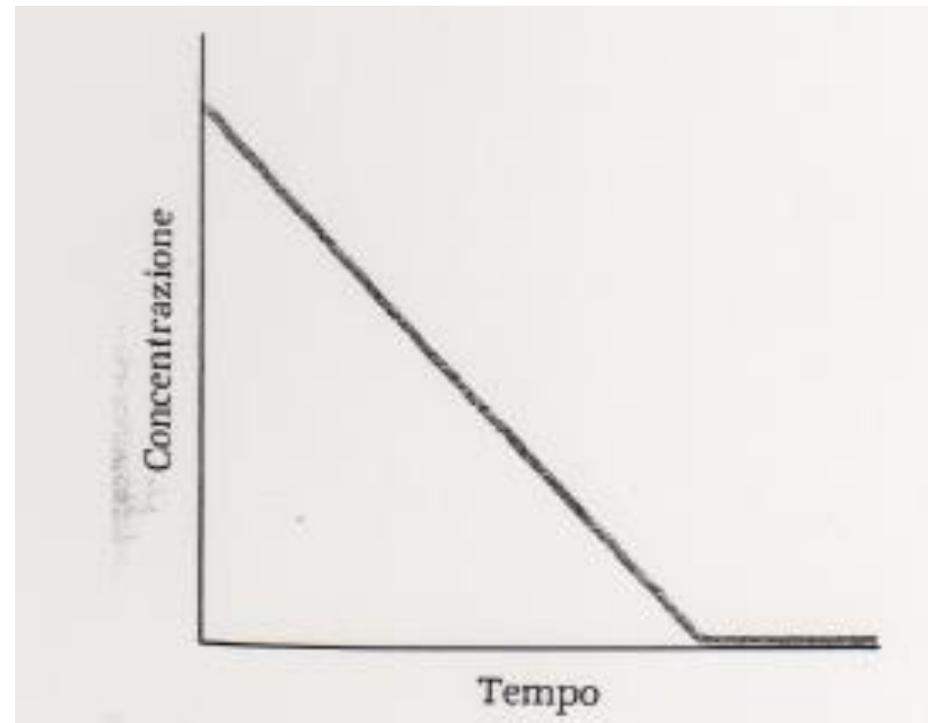
Se la reazione fosse del primo ordine che curva ci dobbiamo attendere??

## Reazione del primo ordine



VS

## Reazione di ordine zero



# TEMPO di DIMEZZAMENTO

Tempo che occorre alla reazione affinché la concentrazione iniziale di reagente venga dimezzata ( $t_{1/2}$ )

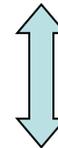
$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

Per una reazione del 1° ordine  
(da dove l'ho ricavata??)

$$[A]_0 \rightarrow \frac{1}{2} [A]_0$$

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

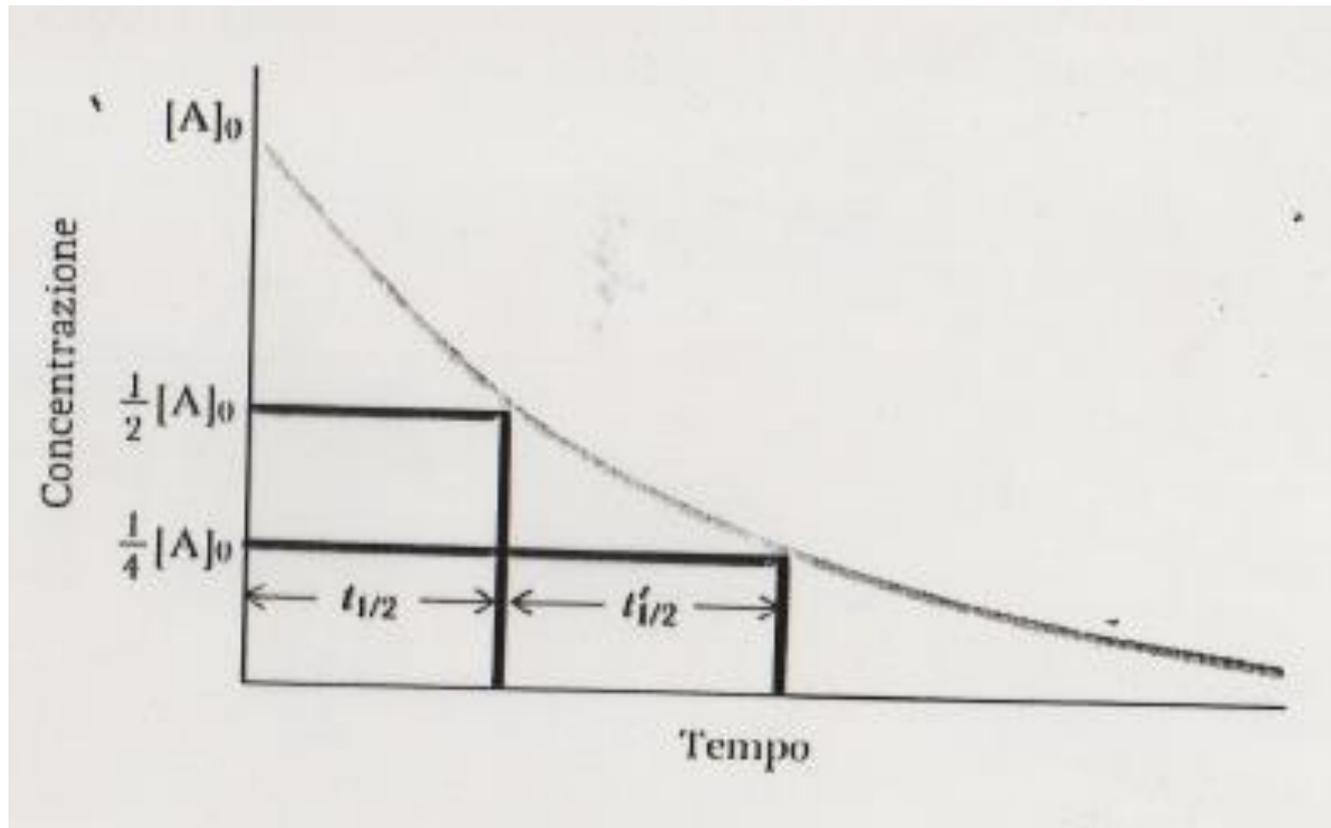
Reazione del 1° ordine



$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k}$$

$t_{1/2}$  è indipendente dalla concentrazione iniziale di A

Reazioni del I° ordine  $\longrightarrow t_{1/2} = t'_{1/2}$



# REAZIONE del II° ORDINE

Data la reazione semplice:

**A → Prodotti**

Vale la legge:

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

La cui equazione integrata vale:

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

Esplicitando t:

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

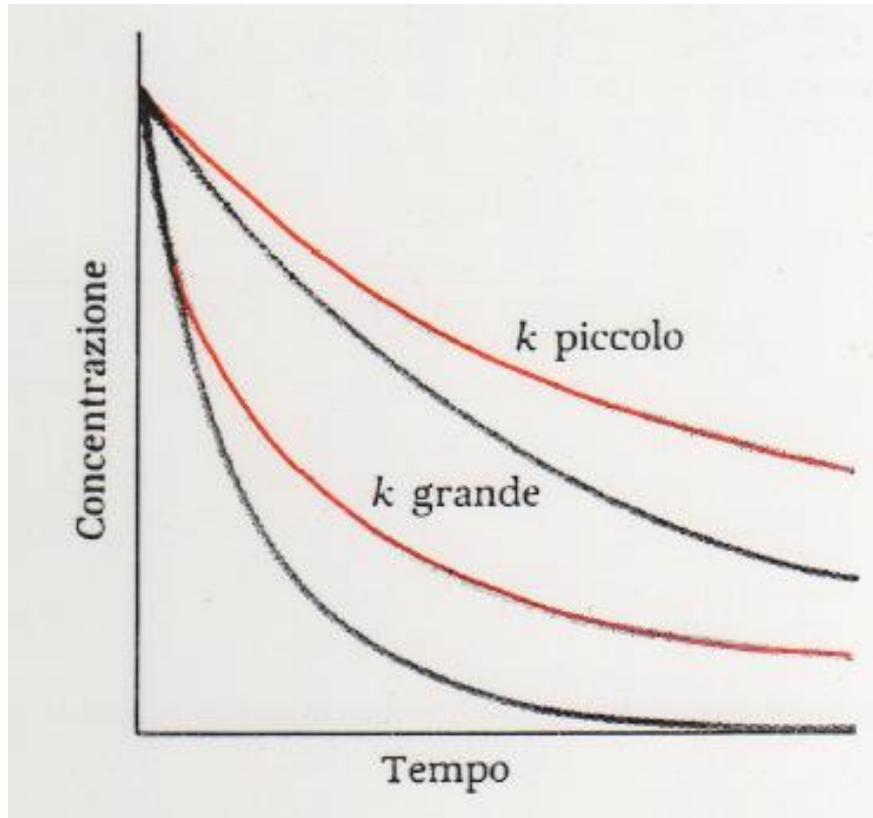
Se:  $[A]_0 \rightarrow \frac{1}{2} [A]_0$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \left( \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} \right) = \frac{1}{k[A]_0}$$

**$t_{1/2}$  dipende dalla concentrazione iniziale di A**

— Reazione del I° ordine

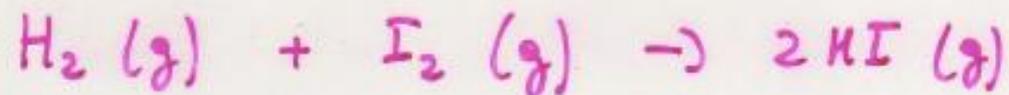
— Reazione del II° ordine



A parità di concentrazione iniziale, la variazione di concentrazione nel tempo è più pronunciata per le reazioni del ..... Ordine (completare!)

# MECCANISMO di REAZIONE

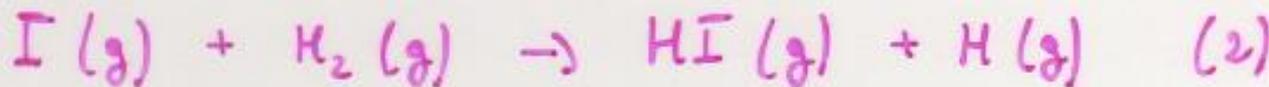
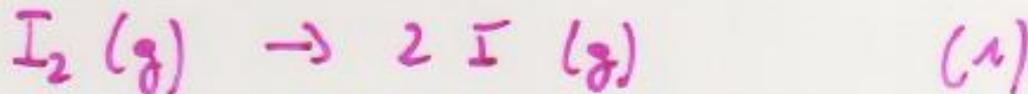
Data la reazione:



L'equazione chimica bilanciata non descrive il vero meccanismo di reazione!!

**Meccanismo di reazione** serie di reazioni elementari che vengono proposte per spiegare l'equazione di velocità della reazione complessiva.

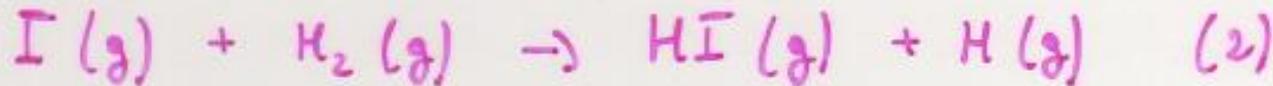
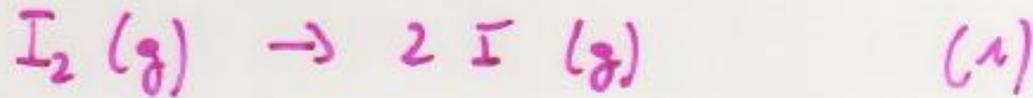
**Reazione elementare** mostra come le singole molecole o specie prendono parte alla reazione da un punto di vista cinetico (quali sono le specie che entrano in collisione ed in che ordine)



Due sono le reazioni elementari in questo caso!

# MOLECOLARITA'

Di una reazione elementare si definisce il concetto di **molecolarità** cioè il numero di unità elementari di reagenti che vi partecipano



Molecolarità 1 per la reazione elementare (1)

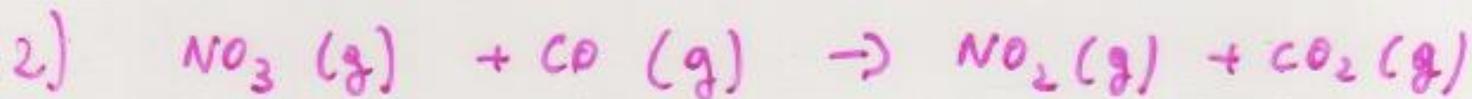
Molecolarità 2 per la reazione elementare (2)

Esempi:

Per la reazione:



E' stato proposto un meccanismo a 2 stadi elementari

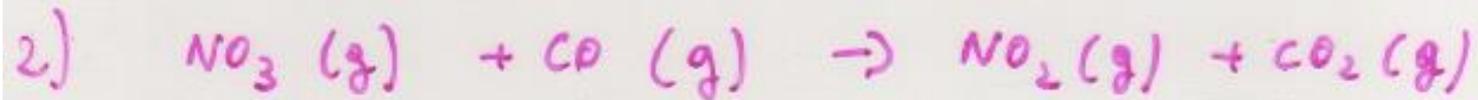


La somma dei due stadi deve dare la reazione chimica bilanciata

Per ogni stadio elementare è possibile scrivere direttamente una equazione di velocità in cui l'ordine di reazione per ogni specie viene dedotto immediatamente dalla molecolarità.



$$v_1 = k_1 [\text{NO}_2]^2$$



$$v_2 = k_2 [\text{NO}_3][\text{CO}]$$

Come dedurre l'equazione di velocità della reazione totale??  
In questo caso la reazione 1) è molto più lenta della reazione 2).

**Lo step 1) determina la velocità totale della reazione**

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



**Lo step 1) viene definito lo STADIO LIMITANTE la velocità di reazione**

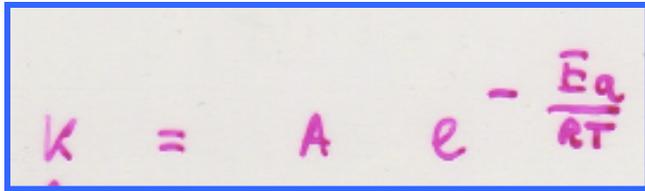
Si definisce **STADIO LIMITANTE** lo stadio la cui velocità è così bassa rispetto agli altri stadi da determinare la velocità della reazione complessiva.

In assenza di uno **stadio limitante** bisogna valutare il contributo alla velocità complessiva di ogni singolo stadio elementare.

# DIPENDENZA della VELOCITA' di REAZIONE dalla TEMPERATURA

La velocità di tutte le reazioni aumenta con l'aumentare della temperatura.

La relazione che regola la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura è:

A photograph of a piece of paper with the Arrhenius equation written in pink marker. The equation is  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ . The paper is slightly wrinkled and has a blue border around it.

Equazione di **ARRHENIUS**

Con **k** (costante di velocità), **R** (costante dei gas), **A** (fattore preesponenziale) e **E<sub>a</sub>** (energia di attivazione)

Applichiamo il logaritmo in base e..

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Che curva geometrica si ottiene mettendo in grafico  $\ln k$  vs  $1/T$  ??

Dimostrare che quanto maggiore è il valore di  $E_a$ , tanto maggiore è la dipendenza di  $k$  (e di  $v$ ) dalla temperatura.

A due T diverse:

$$\ln k' = \ln A - \frac{E_a}{RT'}$$

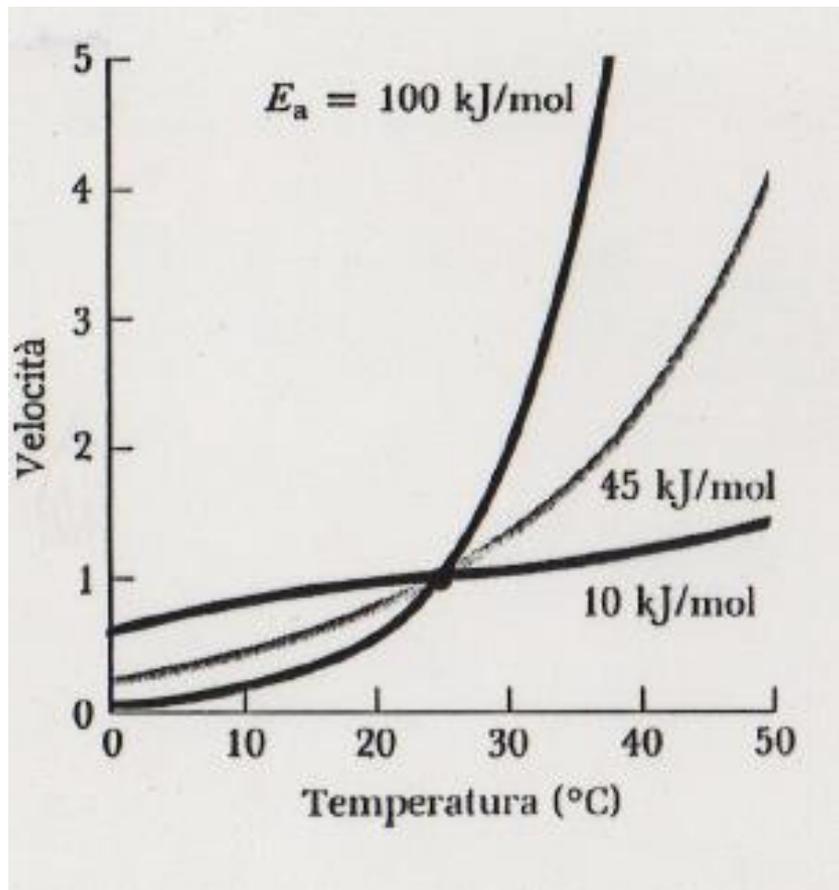
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Sottrarre membro a membro:

$$\ln \frac{k}{k'} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

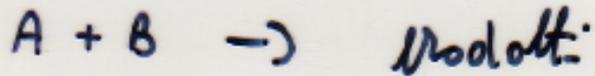
→ Noto k alla temperatura T, si ricava facilmente k' alla temperatura T'

## TIPICI ANDAMENTI della VELOCITA' di REAZIONE con la TEMPERATURA



# TEORIA delle COLLISIONI

Modello semplice:

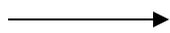


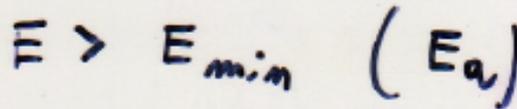
Reazioni bimolecolari in fase gassosa

Secondo questa teoria solo quando le molecole che urtano hanno una certa energia per rompere i legami, l'atto reattivo avviene.

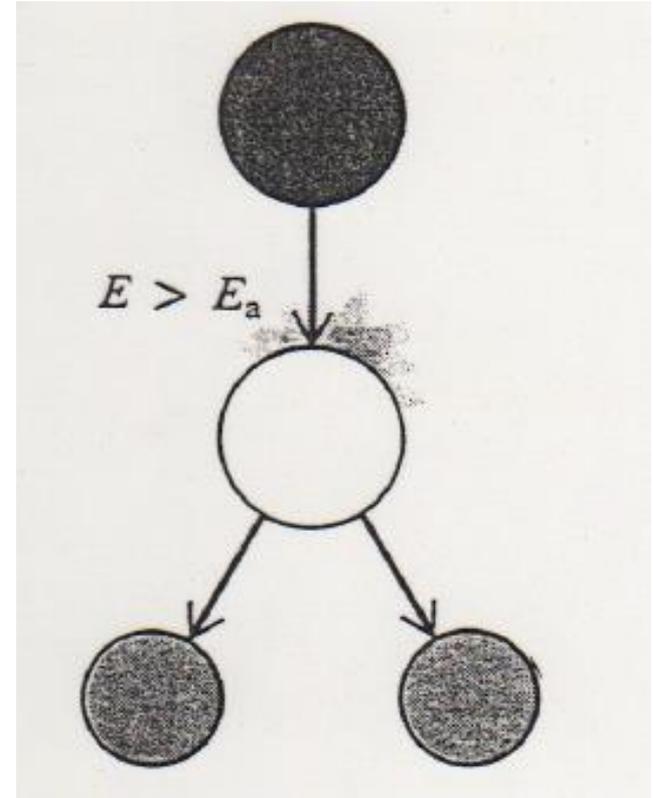
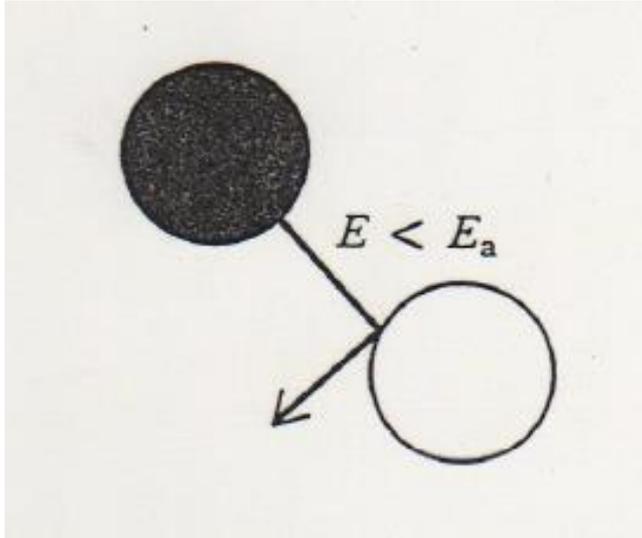
Si definisce un valore di **soglia energetica al di sotto della quale l'urto non produce nessun atto reattivo**. Tale valore è **Ea**

**COLLISIONI EFFICACI**




$$E > E_{min} (E_a)$$

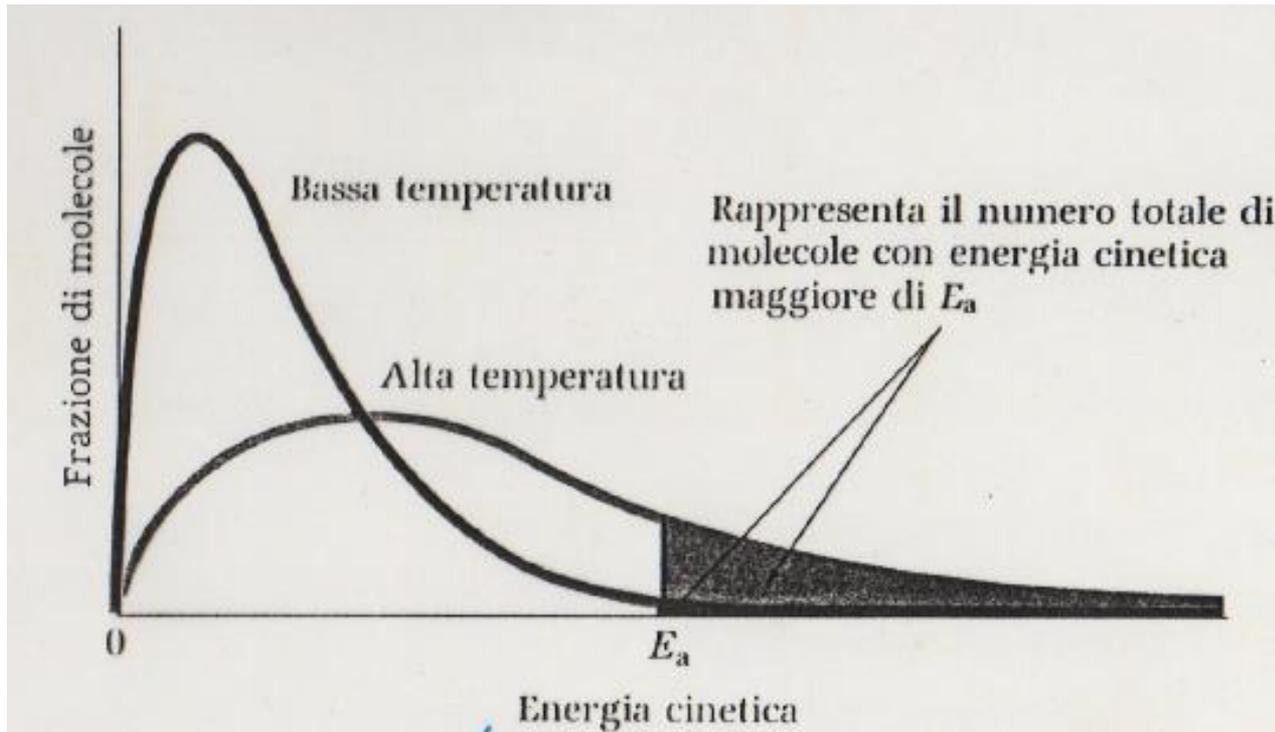
# Dal punto di vista grafico...



Con E, secondo voi che tipo di energia si intende??

# DISTRIBUZIONE della ENERGIA CINETICA delle PARTICELLE di un GAS

Distribuzione di Maxwell- Boltzmann



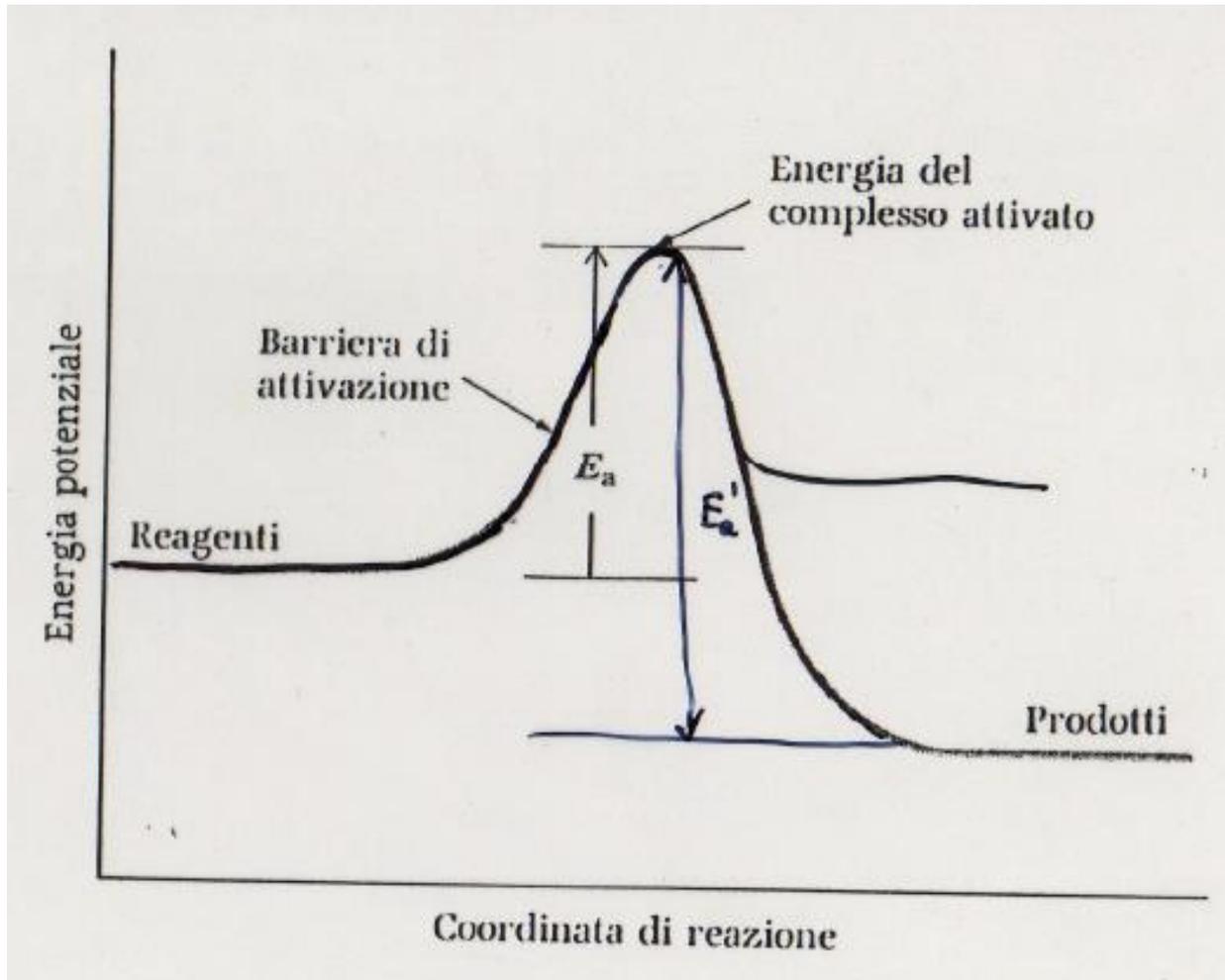
$$E_k = \frac{1}{2} mv^2$$

# TEORIA del COMPLESSO ATTIVATO

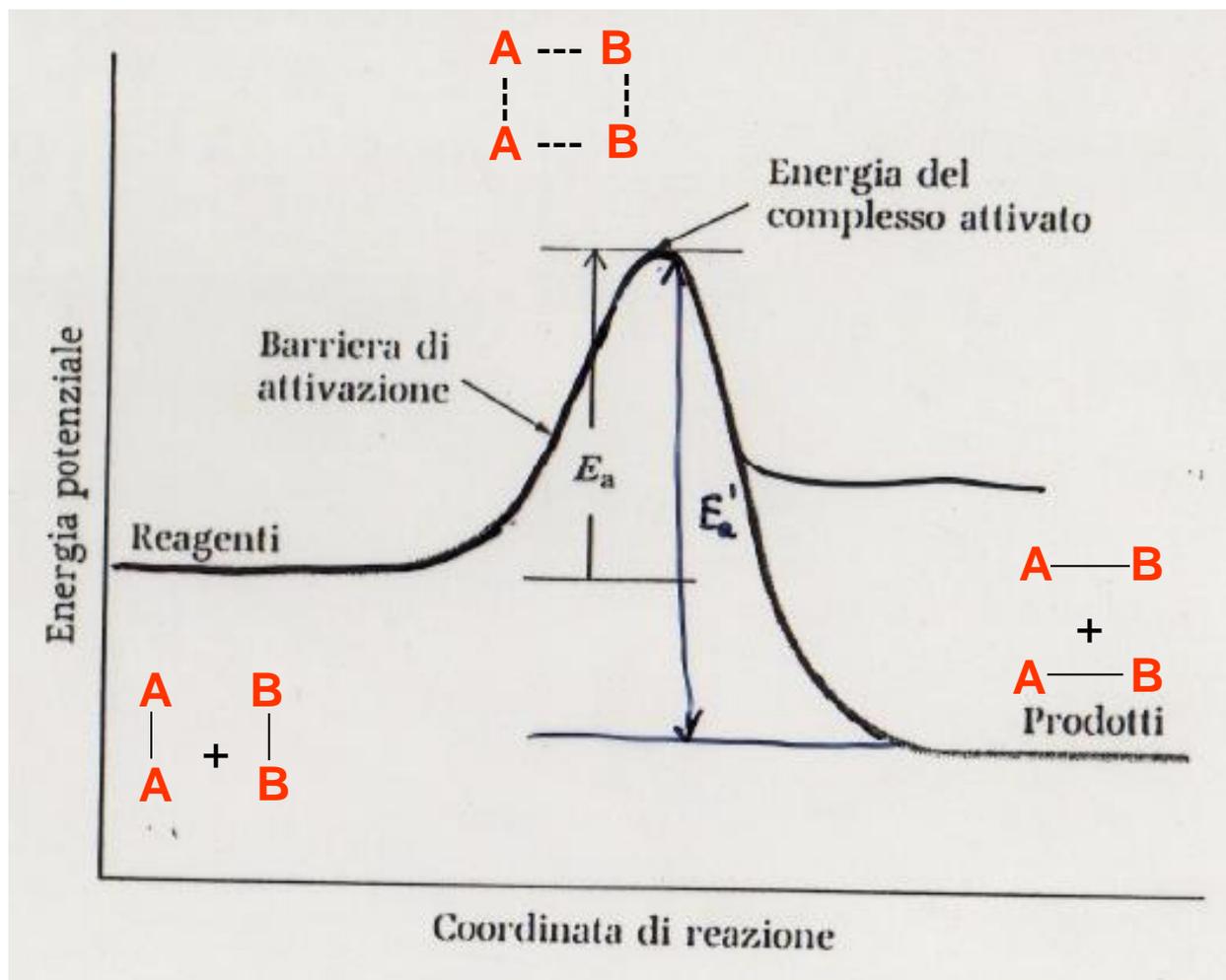
Estende la teoria delle collisioni alle reazioni in soluzione.

- 1) Le molecole in soluzione si incontrano per via del moto termico.
- 2) L'energia cinetica delle molecole si converte in energia potenziale a seguito del loro avvicinamento
- 3) Quando avviene l'urto, se l'energia potenziale del sistema è sufficientemente alta, si forma il **complesso attivato**.
- 4) Il **complesso attivato** è una specie instabile che può evolvere a dare i prodotti o può dare nuovamente i reagenti.

# PROFILO di REAZIONE

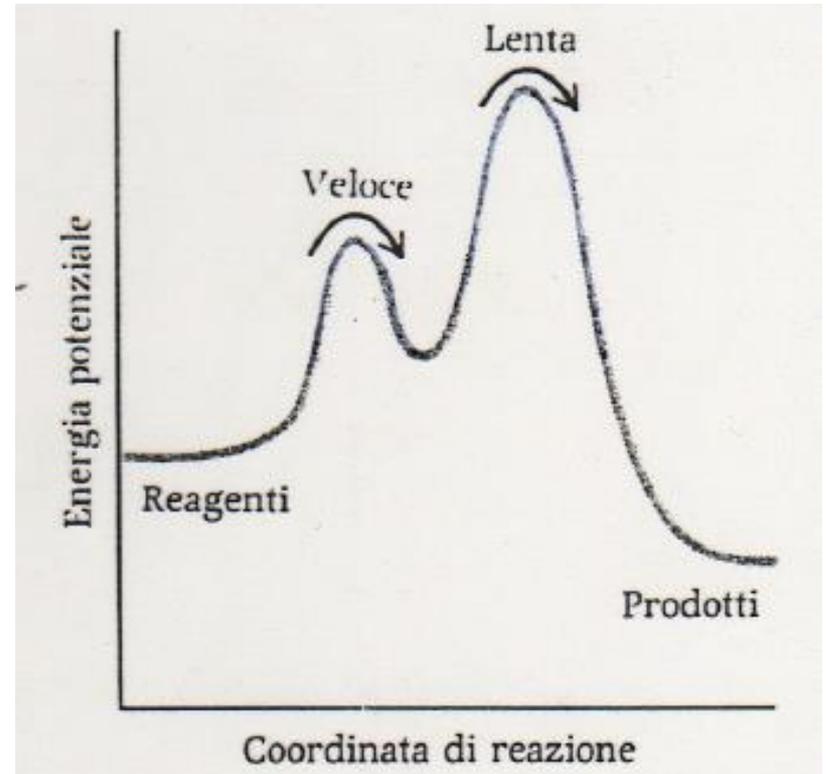
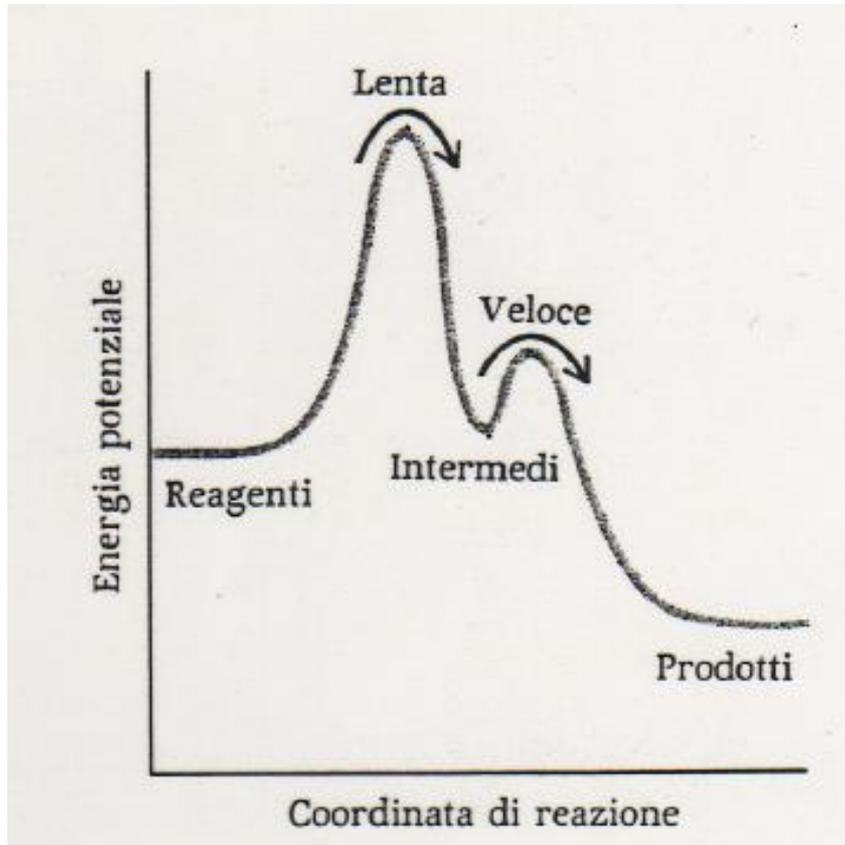


$E_a$  (energia di attivazione o **barriera di attivazione**) è la differenza di energia tra il complesso attivato ed i reagenti.



Lo step elementare:  $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$  ha carattere esotermico o endotermico??

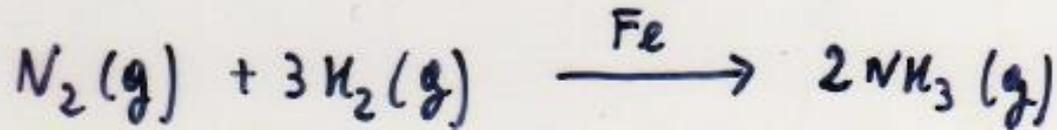
## Esempi da discutere...



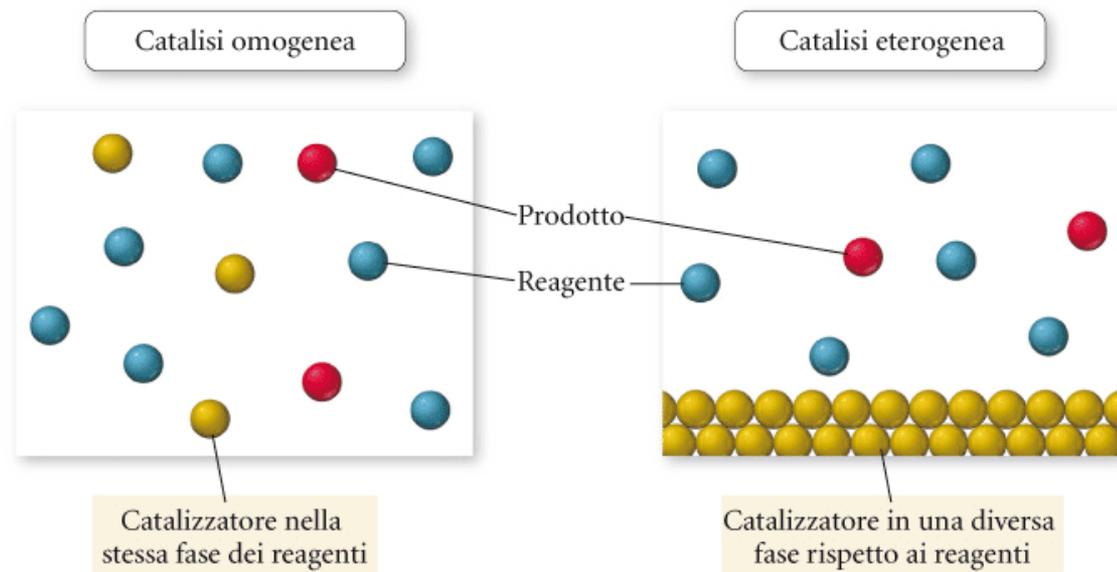
In queste reazioni a 2 stadi quale dei due determina la velocità di reazione complessiva??

# CATALISI

**Catalizzatore** = sostanza in grado di aumentare la velocità di una reazione senza venire consumato. Non è né un reagente né un prodotto e lo si scrive al di sopra della freccia di reazione.

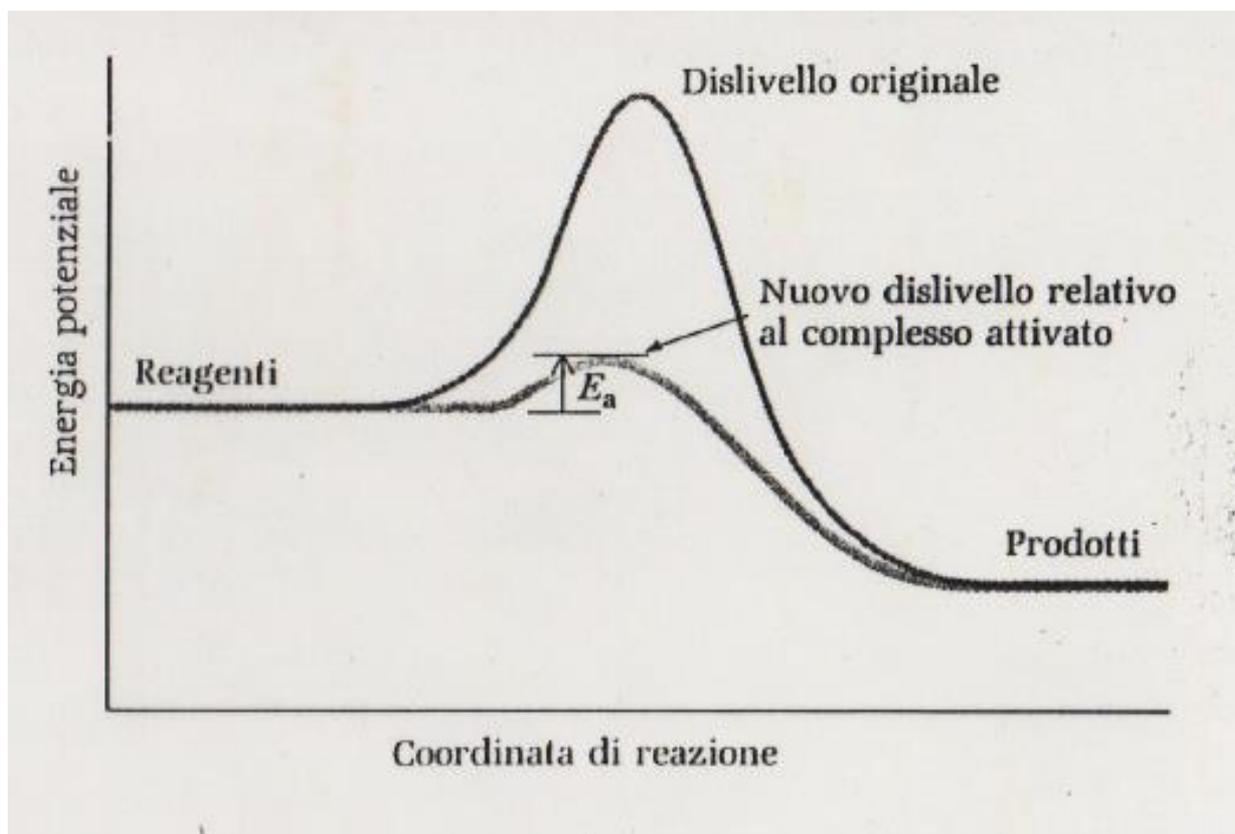


Il catalizzatore permette la formazione di un complesso attivato di minore energia che in sua assenza. Quindi a parità di temperatura,  $K >$  e quindi velocità di reazione è maggiore.



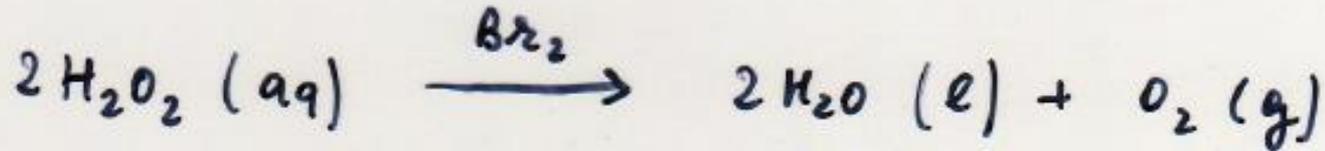
◀ **FIGURA 13.18 Catalisi omogenea ed eterogenea** Un catalizzatore omogeneo è nella stessa fase dei reagenti. Un catalizzatore eterogeneo è in una fase differente rispetto ai reagenti. Spesso un catalizzatore eterogeneo fornisce una superficie solida sulla quale la reazione può avere luogo.

# CONFRONTO REAZIONE CATALIZZATA E NON: PROFILI di REAZIONE

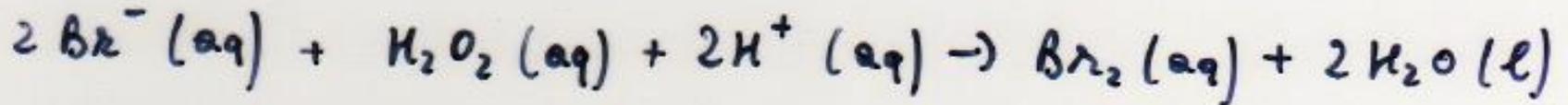
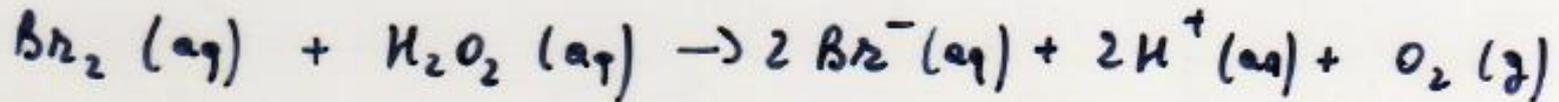


# CATALIZZATORE OMOGENEO

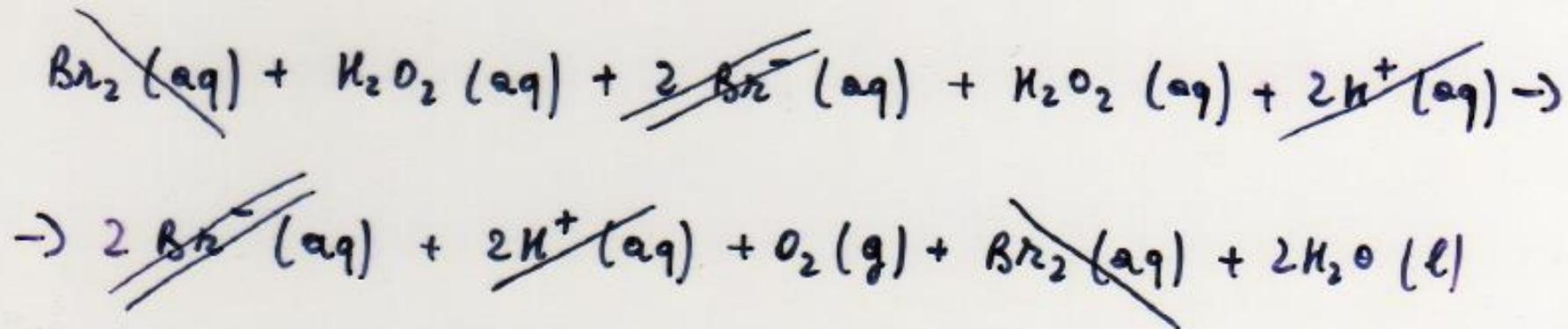
Il catalizzatore omogeneo è presente nella stessa fase in cui avviene la reazione



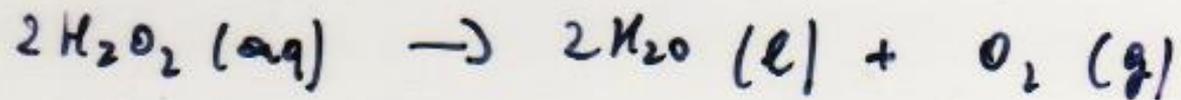
Meccanismo con catalisi ad opera di  $\text{Br}_2$



Sommando membro a membro..



Cioè:



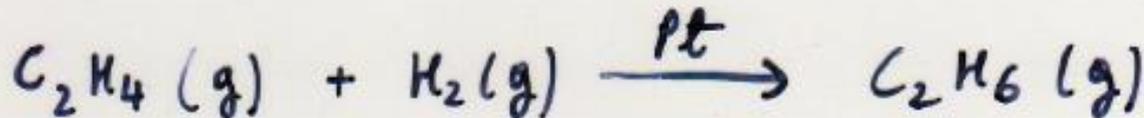
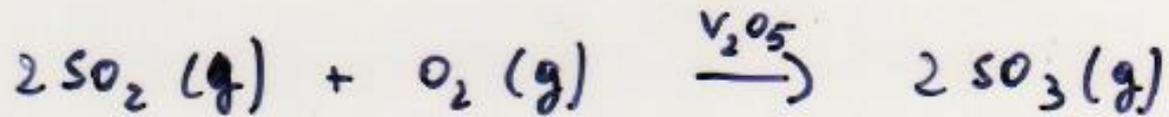
$\text{Br}_2$  partecipa alla reazione ma non viene consumato..

# CATALIZZATORE ETEROGENEO

Il catalizzatore eterogeneo è presente in una fase diversa da quella in cui avviene la reazione.

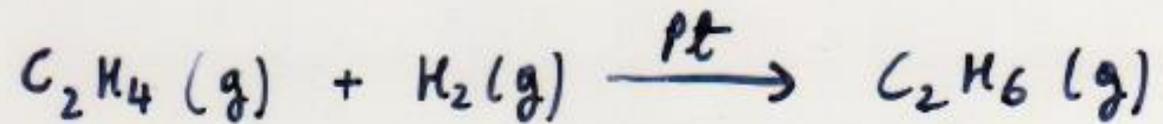
Esempi:

Marmitte catalitiche → Esempio di catalizzatori eterogenei



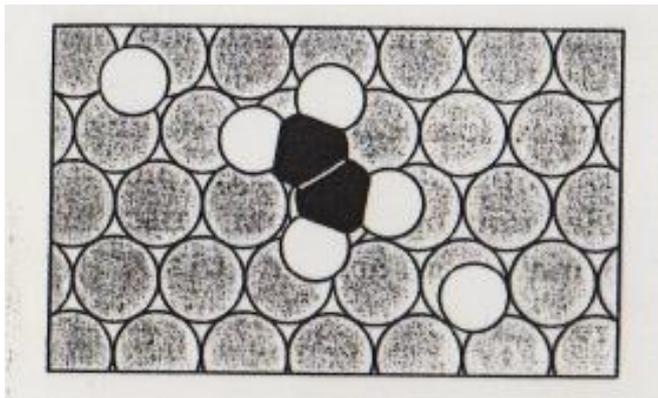
Nell'ultimo caso  $\text{H}_2$  è adsorbito sulla superficie del metallo che facilita la sua dissociazione. Per questo motivo la reazione è più veloce.

Con riferimento a....

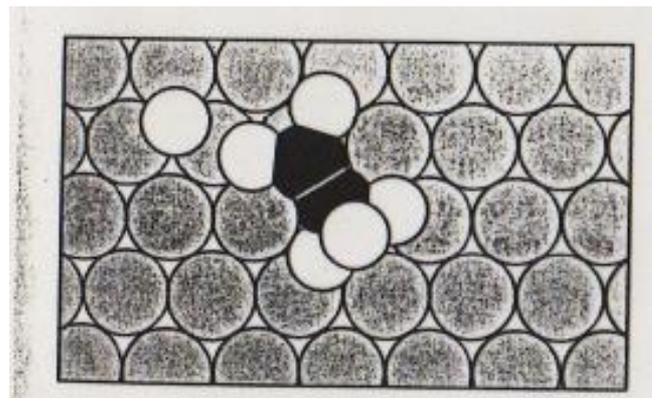


Il meccanismo della reazione è:

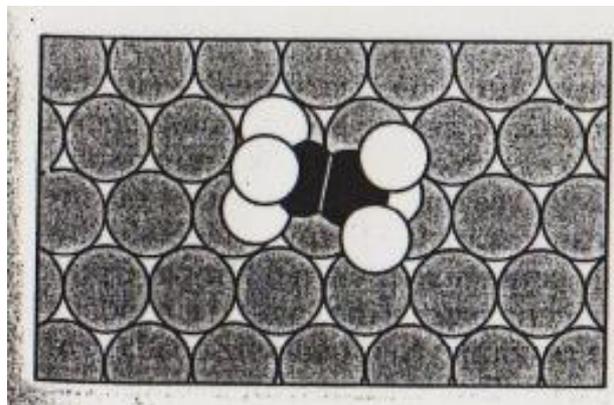
1)



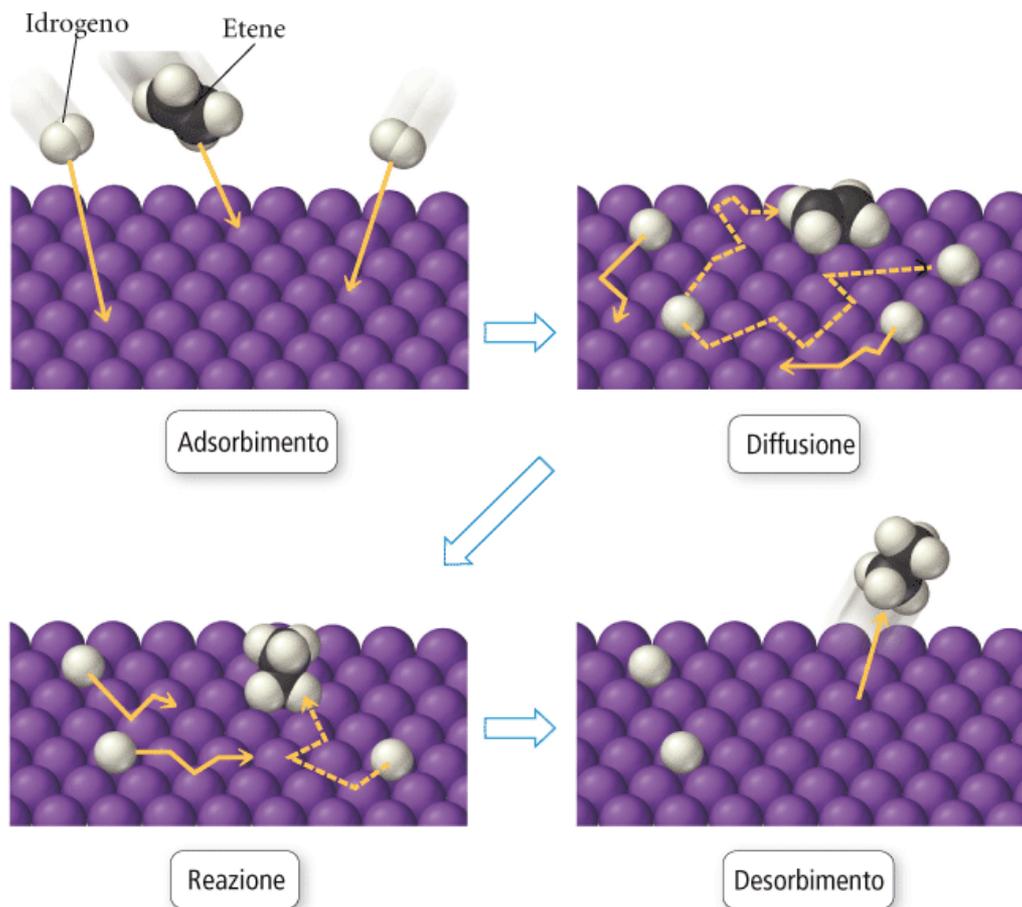
2)



3)



## Catalisi eterogenea



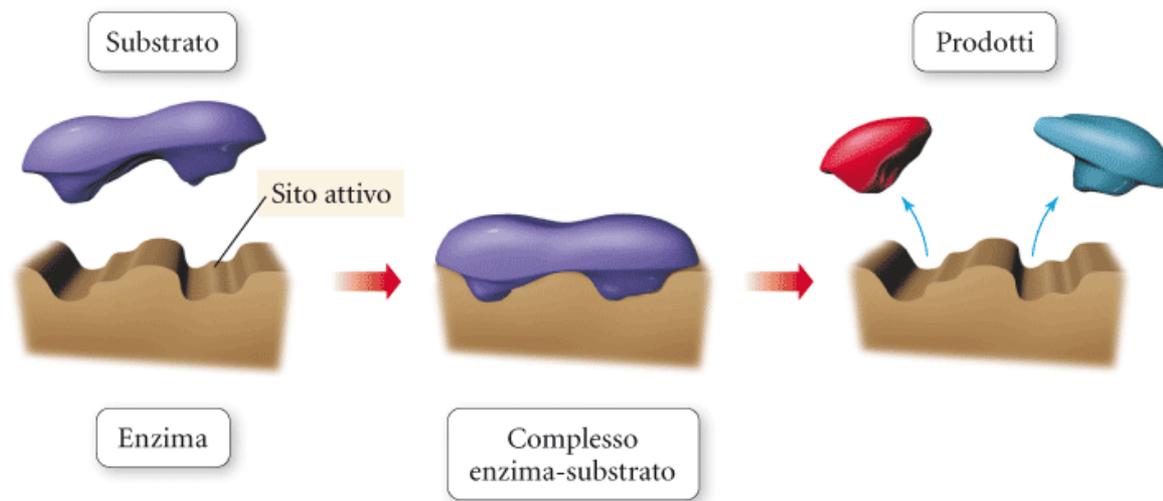
► **FIGURA 13.20** Idrogenazione catalitica dell'etene.

# CATALIZZATORE BIOLOGICO

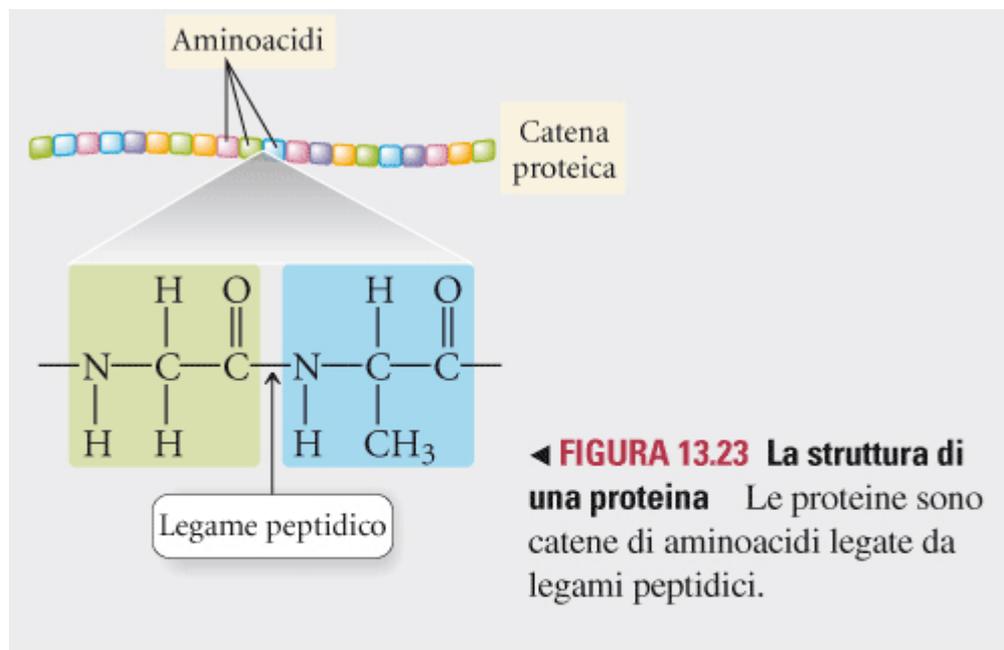
ENZIMA: Macromolecole di natura fondamentalmente proteica (sono costituiti da aminoacidi).

Nell'enzima c'è una piccola porzione denominata **SITO ATTIVO** in cui si lega in maniera **altamente specifica** una particolare molecola (substrato) che subisce una trasformazione catalizzata proprio da questo enzima.

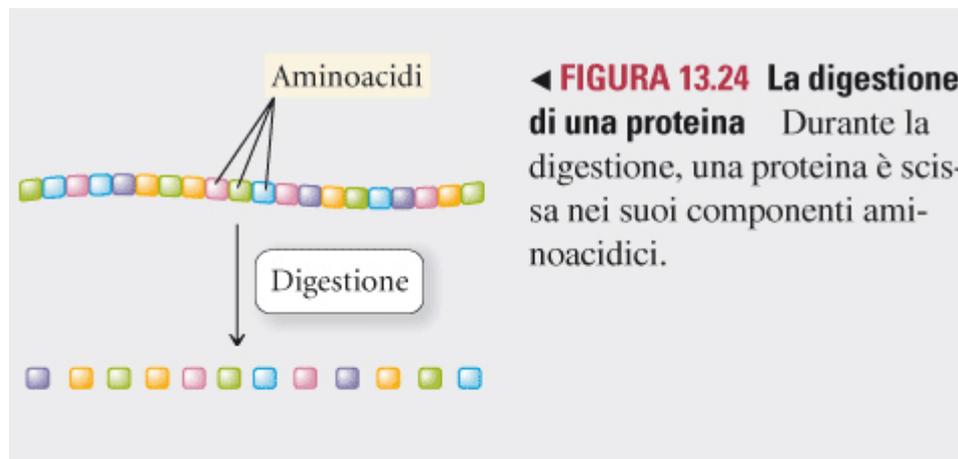
## Legame enzima-substrato



◀ **FIGURA 13.21 Il legame enzima-substrato** Un substrato (o reagente) si inserisce nel sito attivo di un enzima proprio come una chiave entra in una serratura. Il substrato è trattenuto da forze intermolecolari e forma un complesso enzima-substrato (alcune volte possono essere coinvolti temporanei legami covalenti). Avvenuta la reazione, i prodotti sono rilasciati dal sito attivo.



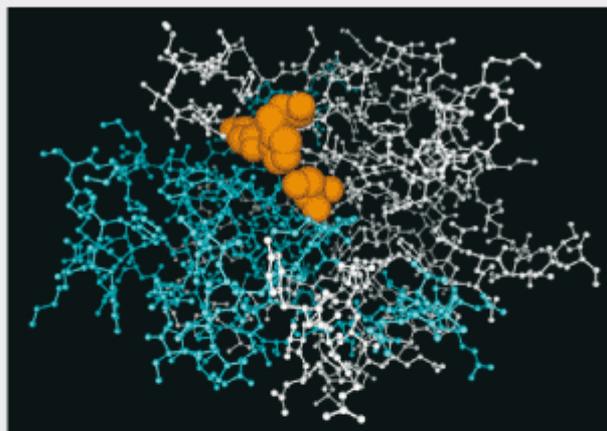
Nivaldo J. Tro  
 Chimica - Un approccio molecolare  
 Edises



*Nivaldo J. Tro*

**Chimica - Un approccio molecolare**

**EdiSES**



▲ **FIGURA 13.25** **Chimotripsina, un enzima digestivo** Questo modello di chimotripsina mostra una sezione di una proteina substrato nel sito attivo.



*Nivaldo J. Tro*  
**Chimica - Un approccio molecolare**  
**EdiSES**

