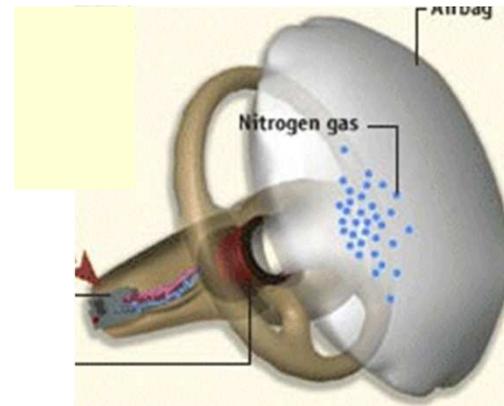
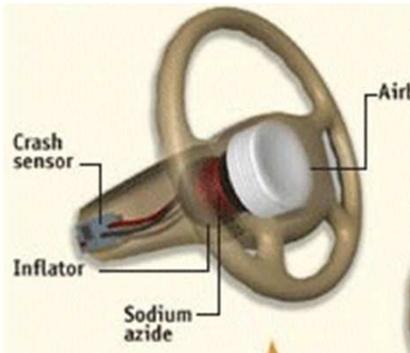




**CINETICA CHIMICA**



Reazioni lente e reazioni veloci

# Cinetica Chimica

Studio della velocità di reazione ( $v$ )

Che cos'è la **velocità di reazione**?

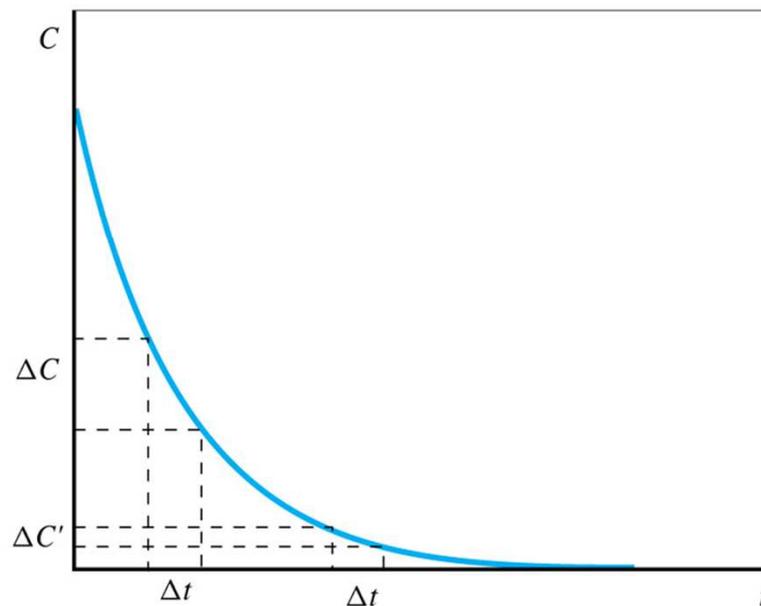
è la **diminuzione della concentrazione molare del reagente nell'unità di tempo** oppure

è **l'aumento della concentrazione molare di un prodotto nell'unità di tempo**

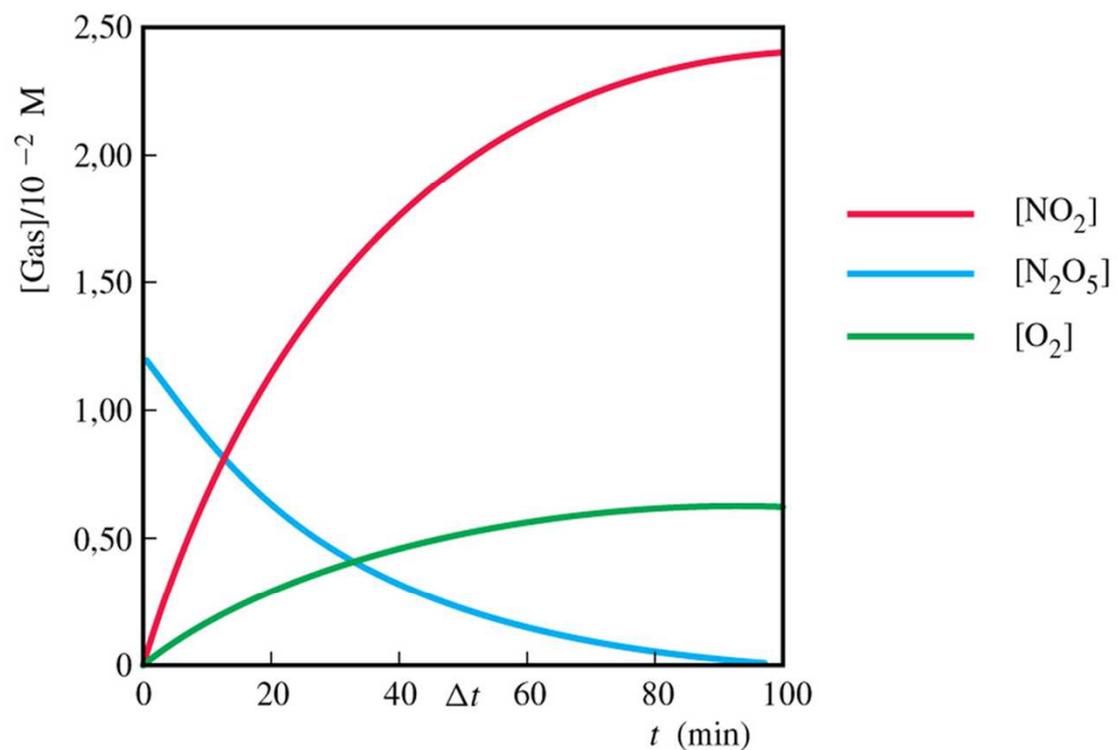


$$v_{\text{media}} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = + \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Unità di misura: mol / L s



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



# Fattori che influenzano la $v$ di una reazione

Concentrazione dei reagenti

Natura dei reagenti

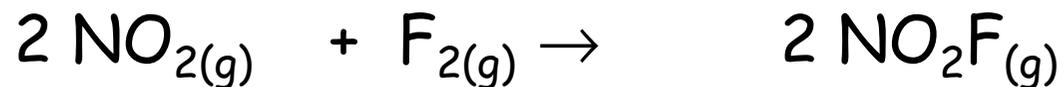
Temperatura di reazione

Presenza di catalizzatori

Area superficiale (reagente / catalizzatore solidi)

Velocità di reazione non è legata alle differenze energetiche (termodinamiche) fra prodotti e reagenti

## Dipendenza dalla concentrazione



$$v = k \cdot [\text{NO}_2]^x \cdot [\text{F}_2]^y \cdot [\text{NO}_2\text{F}]^z$$

LEGGE CINETICA

$k$  = costante cinetica

$k$  dipende della natura dei reagenti e dalla  $T$

Legge cinetica è ricavabile solo sperimentalmente

$$v = k \cdot [\text{NO}_2]^x \cdot [\text{F}_2]^y \cdot [\text{NO}_2\text{F}]^z$$

$x$  = ordine di reazione rispetto a  $\text{NO}_2$ . Si determina solo sperimentalmente

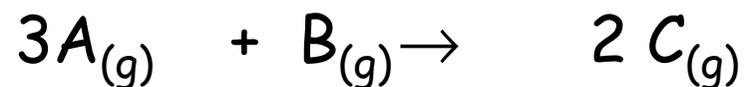
$y$  = ordine di reazione rispetto a  $\text{F}_2$ . Si determina solo sperimentalmente, ecc

$x + y + z$  = ordine globale della reazione

Non sono ricavabili dalla stechiometria della reazione

Gli ordini di reazione possono essere numeri interi, frazionari, positivi, negativi, zero

## Reazioni di ordine 1



Sperimentalmente si trova la seguente legge cinetica:

$$v = k [A] = -d[A] / dt$$

Ordine di reazione = 1

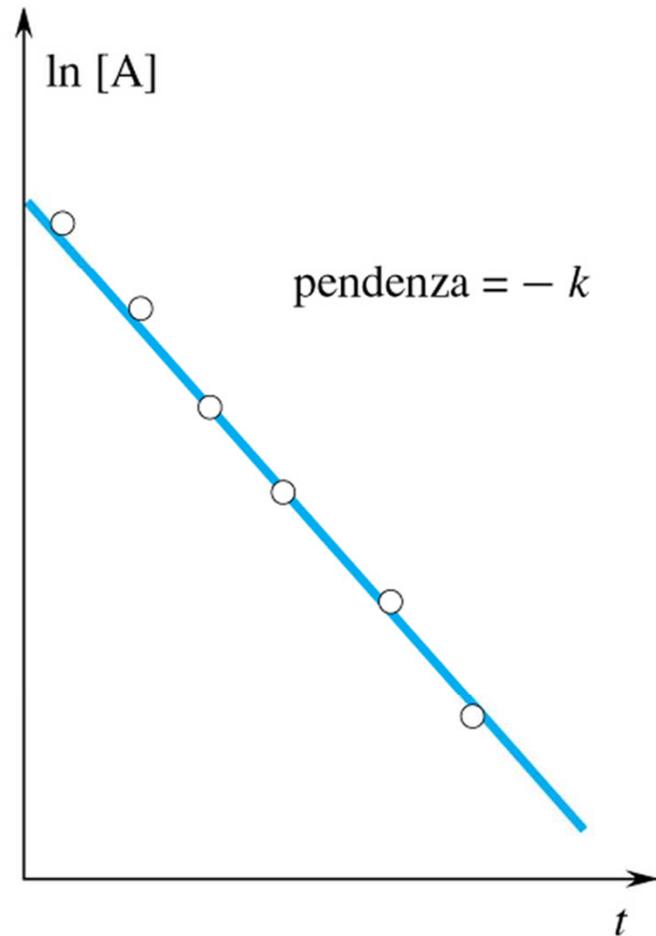
Per determinare  $[A]_t$  in un dato momento  $\rightarrow$  devo

integrare l'equazione precedente. Si ottiene:

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

$[A]_0$  = Concentrazione iniziale di A;  $k$  = cost. cinetica

## Reazione di ordine 1



Si può determinare il tempo di dimezzamento ( $t_{\frac{1}{2}}$ ) di una specie chimica (tempo in cui la concentrazione di un reagente si dimezza rispetto alla concentrazione iniziale)

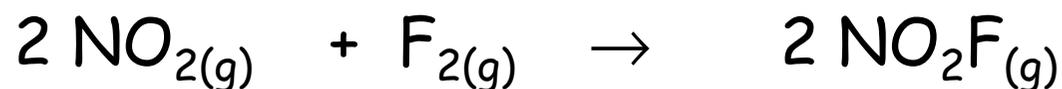
Per una reazione del primo ordine:

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

La velocità di reazione è legata al modo in cui i reagenti vengono convertiti in prodotti (**meccanismo di reazione**)

Le reazioni possono avvenire attraverso più stadi (**processi elementari**)

La velocità della reazione globale corrisponde a quella del processo più lento (reazione o step limitante)



Avviene tramite meccanismo di reazione a due stadi



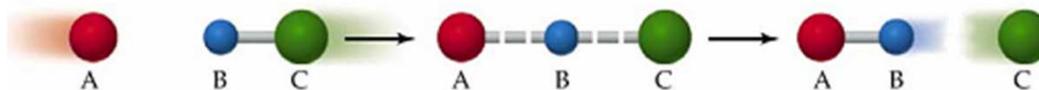
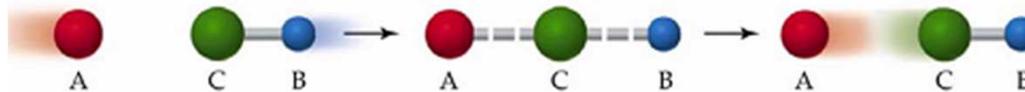
La velocità della reazione globale sarà quella dello step lento.

F si chiama **intermedio di reazione**

## Teoria degli urti

Per reagire i composti devono urtarsi

- Il numero di collisioni è più alto quando la **concentrazione dei reagenti è elevata**
- Gli urti devono essere **energeticamente efficaci**
- I reagenti devono collidere con **giusta orientazione**



Un sistema chimico può essere

**STABILE** non si verifica alcuna reazione perché il sistema è in uno stato di equilibrio

**INSTABILE** ma **INERTE** quando il sistema non raggiunge lo stato di equilibrio neanche in tempi molto lunghi perché la velocità di reazione è molto bassa ( $E_a$  elevata)

**INSTABILE** e **LABILE** quando il sistema si trasforma

La stabilità è dunque un concetto termodinamico, mentre l'inerzia è un concetto cinetico

# Effetto della temperatura

Aumento della temperatura velocizza le reazioni

Un aumento di 10°C raddoppia la velocità di reazione

Una diminuzione di temperatura rallenta le reazioni

## Equazione di Arrhenius

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

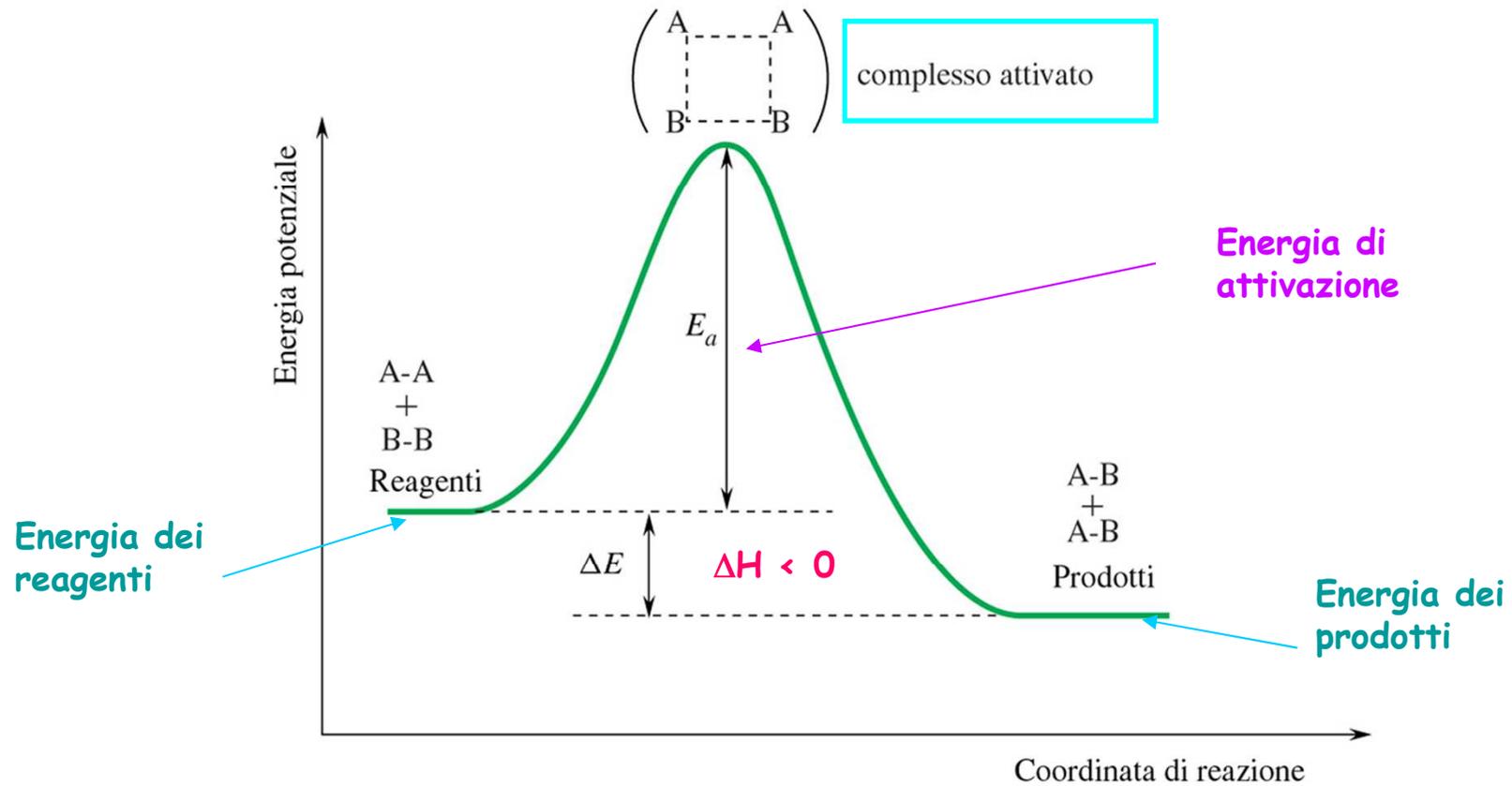
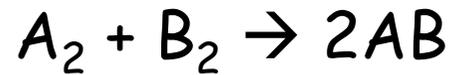
$k$  = cost. cinetica       $A$  = fattore di frequenza (urti efficaci)

$R$  = cost. dei gas       $T$  = temp. assoluta

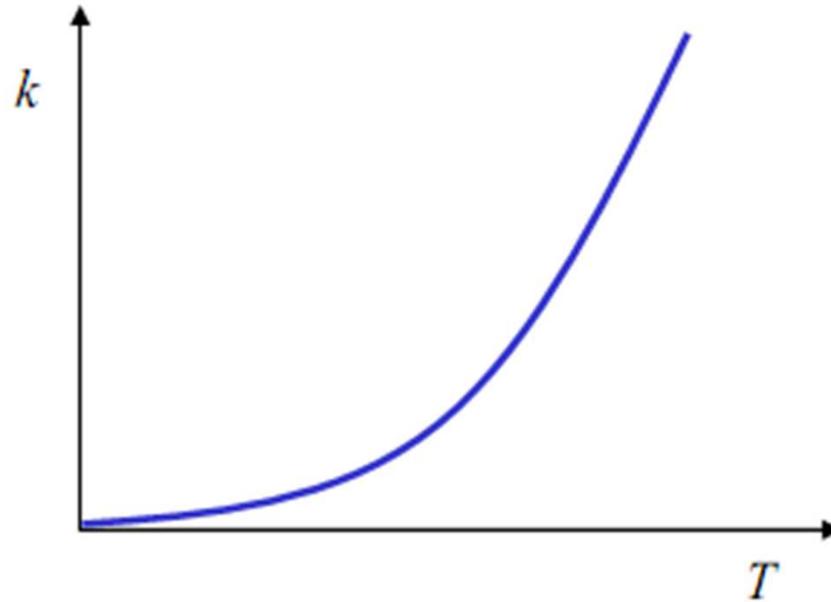
$E_a$  = Energia di attivazione

# Energia di attivazione ( $E_a$ )

Per una reazione esotermica:



## Effetto della temperatura sulla costante cinetica

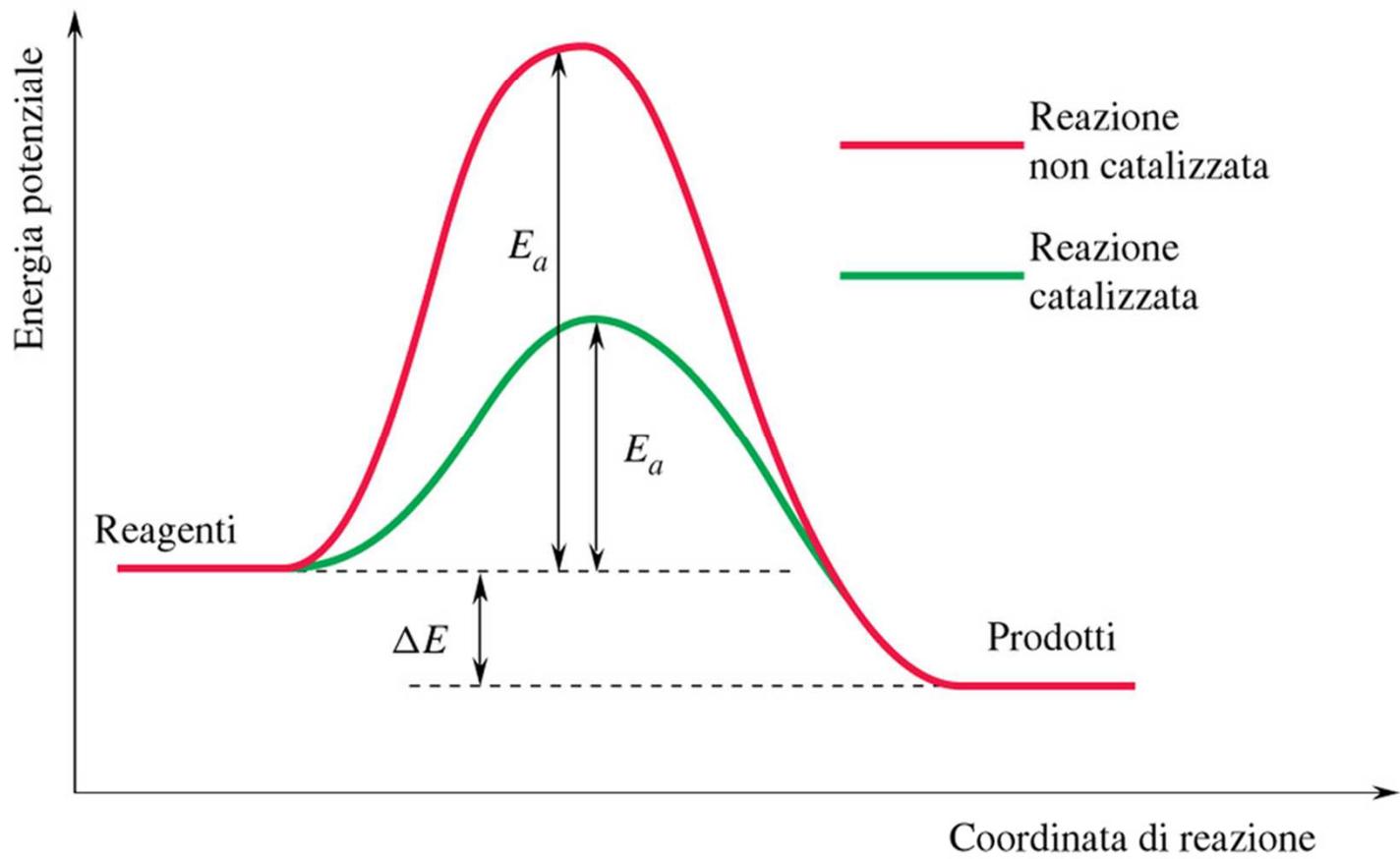


$$k = A e^{-E_a/RT}$$

# Catalisi

Catalizzatori: sostanze in grado di **aumentare la velocità** di reazione senza modificare la costante termodinamica di equilibrio della reazione stessa

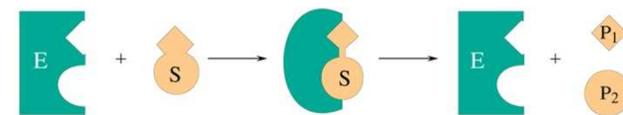
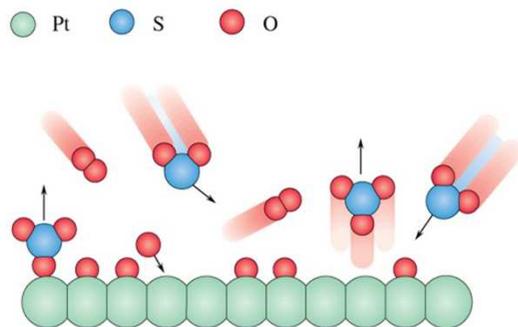
Non vengono consumati durante la reazione. Intervengono fornendo un cammino alternativo con **minore energia di attivazione**



**Catalizzatori omogenei:** si trovano nella stessa fase dei reagenti

**Catalizzatori eterogenei:** si trovano in una fase diversa da quella dei reagenti

**Enzimi:** molecole proteiche ad alto PM che sono in grado di catalizzare reazioni biochimiche



Se  $\Delta G > 0$  la reazione non avverrà mai neanche in presenza di catalizzatori

I catalizzatori non possono modificare le concentrazioni di reagenti e prodotti all'equilibrio

I catalizzatori possono solo ridurre il tempo per raggiungere l'equilibrio

# Marmitta catalitica

Esempio di **catalisi eterogenea**

Diminuisce la tossicità dei **gas** di scarico

**Ossidazione** di CO e idrocarburi incombusti ("HC")

**Riduzione** di NO

Struttura: **alluminosilicato** ( $Mg_2Si_5Al_4O_{12}$ ) per aumentare la resistenza termica

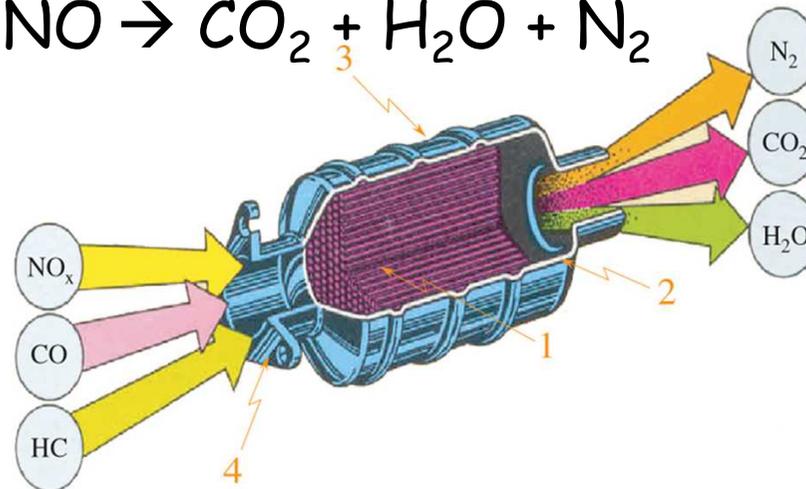
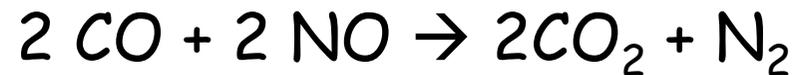
Supporto del catalizzatore:  **$CeO_2/Al_2O_3$**

Catalizzatore: **particelle Pt- Rh**

Reazioni di ossidazione catalizzate da Pt:



Reazioni di riduzione catalizzate da Rh:





## ACIDI E BASI DEBOLI

- 1) Calcolare il pH di una soluzione acquosa (volume totale 500 mL) contenente 0,0025 moli di HCN.  $K_a = 4,93 \times 10^{-10}$
- 2) Calcolare il pH di una soluzione acquosa  $1 \times 10^{-3}$  M di dietilammina.  $K_b = 4 \times 10^{-4}$
- 3) Una soluzione acquosa di ammoniaca ha un pH di 11,4. Calcolare la concentrazione molare di  $\text{NH}_3$ .  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

## NEUTRALIZZAZIONI

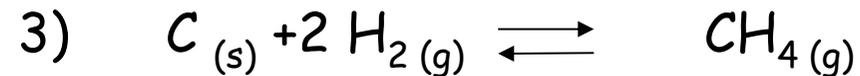
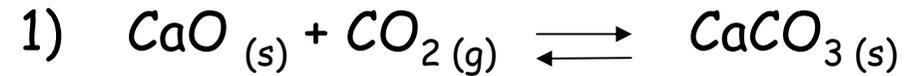
1) Calcolare il pH di una soluzione acquosa contenente 80 mg di NaOH in 800 mL. Calcolare inoltre il pH dopo l'aggiunta di  $2,5 \times 10^{-3}$  mol di  $\text{HNO}_3$ . Scrivere le reazioni coinvolte.

2) Calcolare i grammi di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  contenuti in 130 mL di soluzione acquosa a pH 13,5. Calcolare inoltre il pH dopo l'aggiunta di 0,041 mol di  $\text{HNO}_3$ . Scrivere tutte le reazioni coinvolte.

3) Calcolare i grammi di NaOH contenuti in 130 mL di soluzione acquosa a pH 13,5. Calcolare inoltre il pH dopo l'aggiunta di 0,041 mol di HNO<sub>3</sub>. Scrivere tutte le reazioni coinvolte.

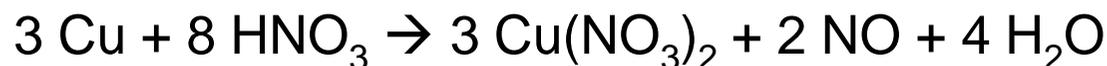
## Costanti di equilibrio

Scrivere le K di equilibrio per le seguenti reazioni (da bilanciare):



## GAS / RAPPORTI STECHIOMETRICI

1) Data la reazione



calcolare i mL di  $\text{NO}_{(g)}$  ottenuti da 10 g di Cu a  $25^\circ\text{C}$  e 0,8 atm

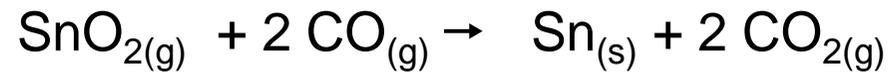
b) Se 24 g di Cu vengono messi a reagire con 12 g di  $\text{HNO}_3$ , quale reattivo e quanti g di esso restano?

2) Per produrre idrogeno in laboratorio si può utilizzare la seguente reazione.

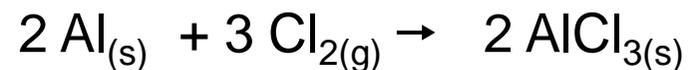


Calcolare i g di zinco necessari per ottenere 1L di  $\text{H}_2$  a 1 atm e  $18^\circ\text{C}$ .

3) Dalla seguente reazione a 1 atm e a 35°C si formano 800 mL di CO<sub>2</sub>.  
Quanti grammi di ossido di stagno sono stati ridotti?



4) Quanti litri di Cl<sub>2</sub> gassoso a 20°C e 0,8 atm sono necessari per reagire completamente con 3 g di Al secondo la reazione seguente:



5. Quando il gas etino  $C_2H_2$ , noto anche come acetilene, brucia in presenza di ossigeno, si formano biossido di carbonio ed acqua.

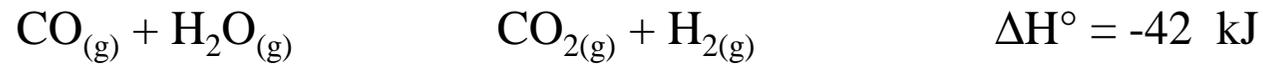


(b) Quanti L di  $CO_2$  a 1 atm e  $30^\circ C$  vengono prodotte a partire da 0,624 moli di etino ?

(c) Quanti L di ossigeno sono necessari per reagire a  $50^\circ C$  e 1 atm con 3,46 moli di etino ?

## EQUILIBRIO CHIMICO

Il seguente sistema è all'equilibrio. Quanto vale  $\Delta S^\circ$  in queste condizioni?



E quale dei seguenti cambiamenti sposterà l'equilibrio a favore dei prodotti?

Aumento di T      Aumento di V del contenitore

Aggiunta di catalizzatore      Aggiunta di CO