

Cenni di cinetica chimica

Termodinamica → si occupa della stabilità relativa tra reagenti e prodotti in una reazione chimica

Cinetica chimica → si occupa dello studio della velocità con cui avviene una reazione chimica.

In particolare gli studi cinetici riguardano:

- ✓ la dipendenza della velocità di reazione da fattori sperimentali
- ✓ la sequenza dei processi chimici o fisici attraverso cui ha luogo la conversione tra reagenti e prodotti.

La velocità di reazione dipende da:

- Natura dei reagenti
- Concentrazione dei reagenti
- Temperatura di reazione
- Presenza di eventuali catalizzatori
- Superficie dell'interfaccia (se la reazione avviene tra reagenti in due fasi diverse)

Consideriamo la seguente reazione chimica:



La velocità media di formazione del prodotto P è data dall'aumento della concentrazione del prodotto nell'unità di tempo:

$$\text{velocità} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{[P]_2 - [P]_1}{t_2 - t_1}$$

Chiaramente la formazione di P avviene contemporaneamente al consumo di A:

$$\text{velocità} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1}$$

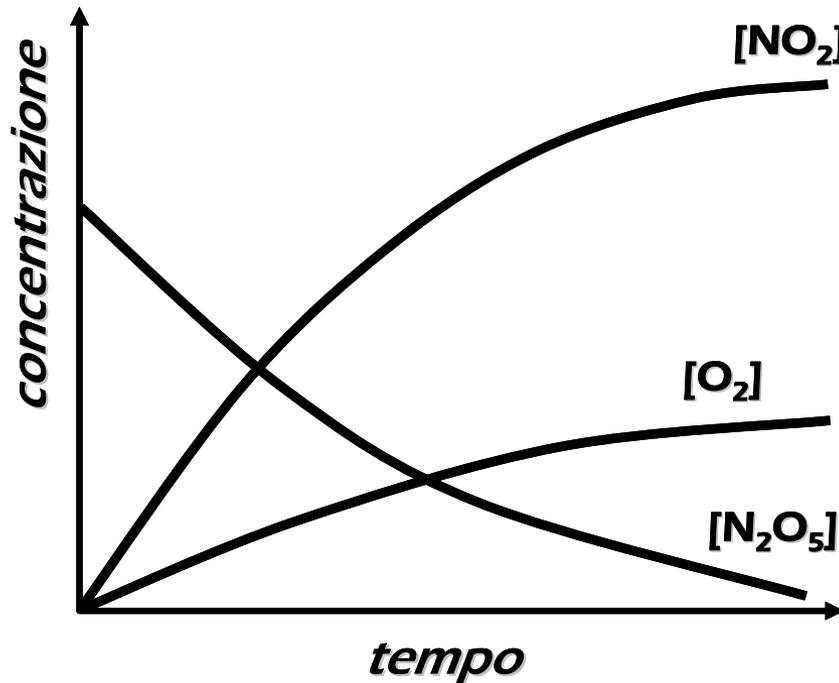
Si definisce velocità di reazione l'aumento della concentrazione dei prodotti o la diminuzione della concentrazione dei reagenti nell'unità di tempo:

$$\text{velocità} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

In generale quando sono presenti coefficienti stechiometrici bisogna tenerne conto. Consideriamo ad esempio la reazione:



$$v = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t}$$



Dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione

Sperimentalmente si trova che la velocità di una reazione chimica dipende dalla concentrazione dei reagenti.

Tale dipendenza è espressa dall' equazione cinetica

$$v = k [\text{Reag 1}]^a \cdot [\text{Reag 2}]^b$$

Gli esponenti a e b sono in genere (ma non sempre) numeri interi e vanno determinati sperimentalmente.

La costante **k** è chiamata **costante di velocità** o **costante cinetica** e dipende solo dalla natura dei reagenti e dalla temperatura.

Teorie delle reazioni chimiche

Le reazioni chimiche possono essere descritte a livello molecolare mediante due teorie:

- la teoria delle collisioni**
- la teoria dello stato di transizione.**

Esse permettono di interpretare diversi aspetti della cinetica chimica e soprattutto di spiegare la variazione della velocità di reazione dalla temperatura.

Teoria delle collisioni

Affinchè reazione chimica abbia luogo è necessario che le molecole dei reagenti vengano in contatto.

Le molecole devono quindi urtarsi:

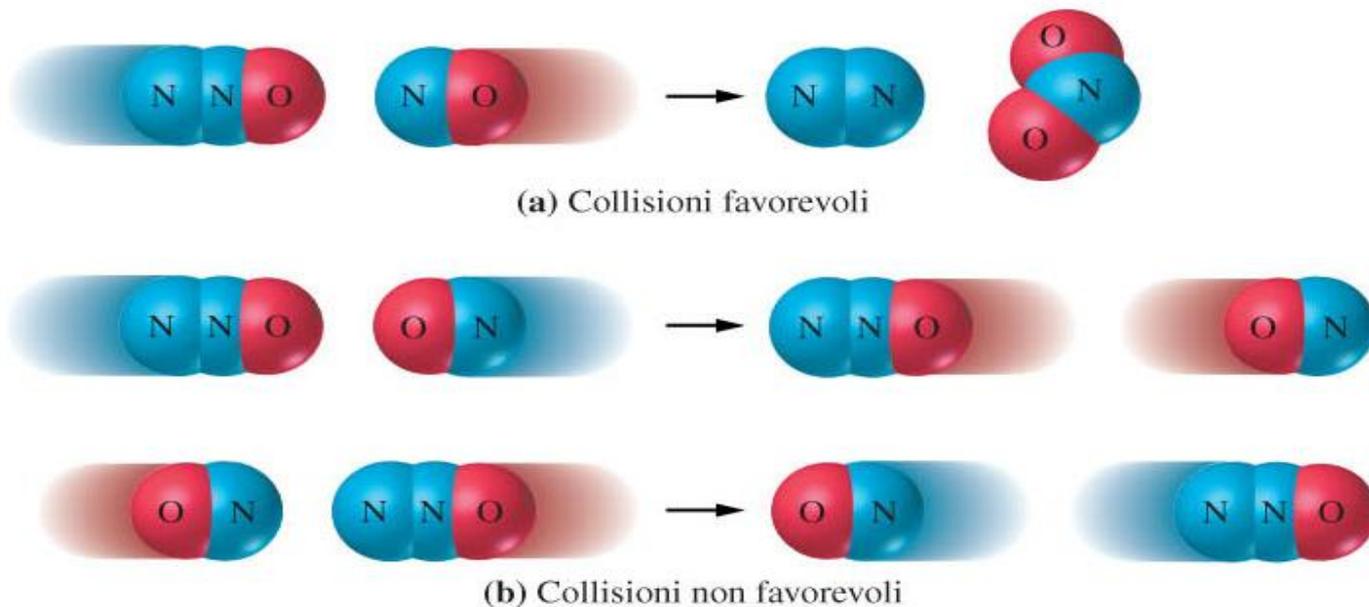
**con un energia sufficiente e con un'opportuna orientazione
(URTO EFFICACE)**

L'energia minima richiesto affinché l'urto dia luogo alla reazione chimica è detta **energia di attivazione, E_a , e dipende dalla particolare reazione considerata.**

Un altro fattore che influenza la velocità della reazione chimica è l'**orientazione** delle molecole nel momento della loro collisione. Ad esempio se consideriamo la reazione:



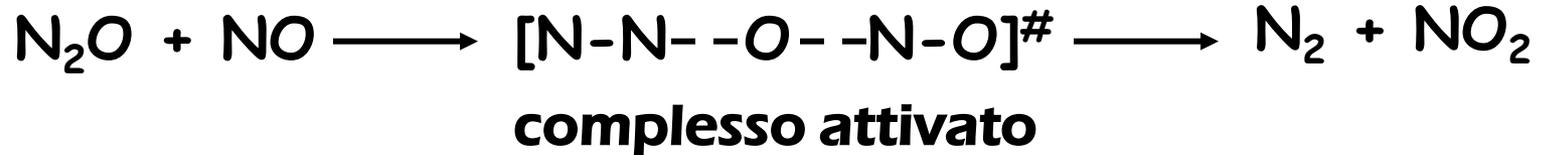
possiamo immaginare sia il risultato di un urto tra una molecola di N_2O e una di NO con energia maggiore di E_a e la giusta orientazione.



Teoria dello stato di transizione

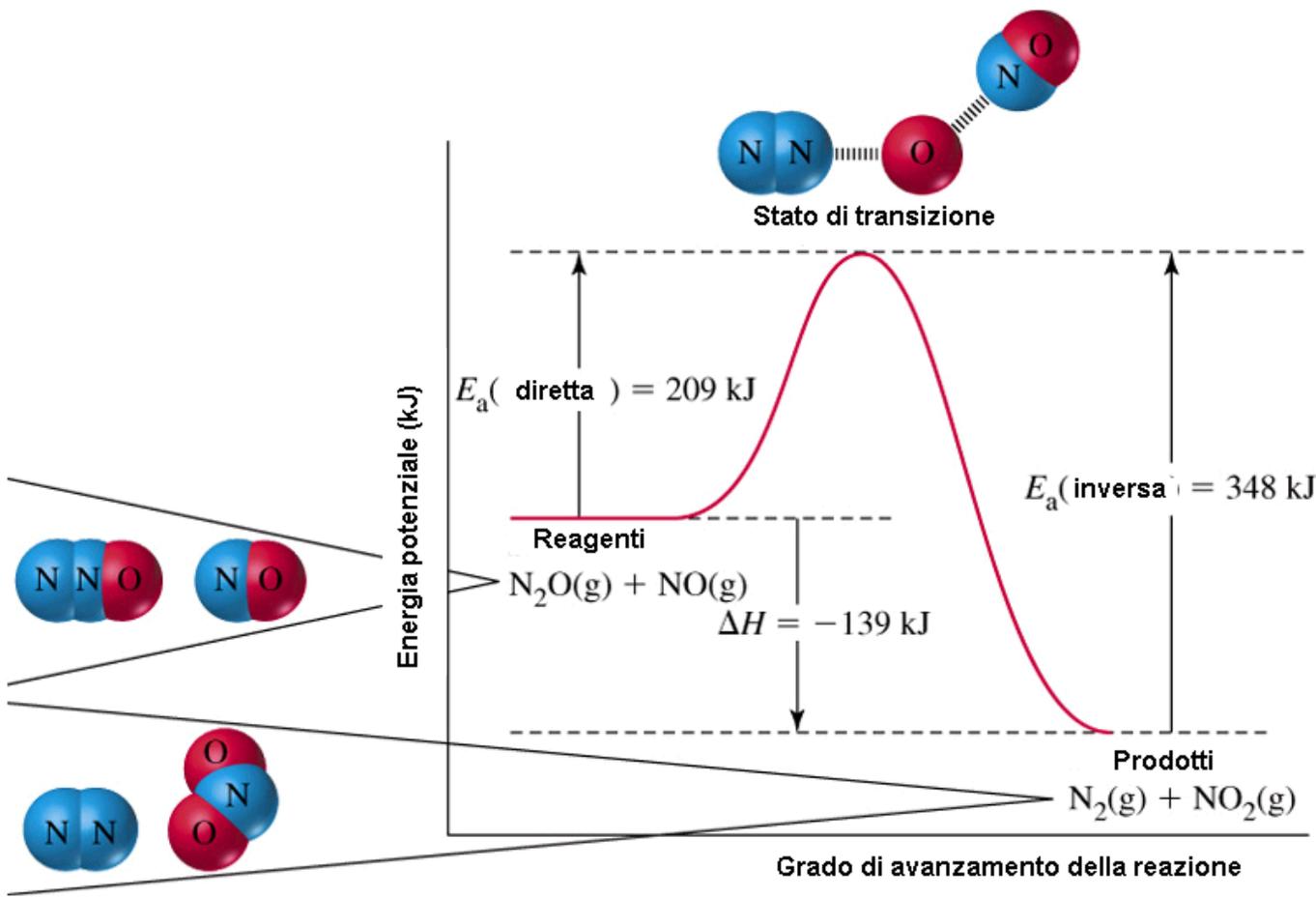
La teoria dello stato di transizione assume che in seguito alla collisione tra le molecole reagenti si formi una specie instabile detta **complesso attivato** che in seguito si rompe per formare i prodotti.

Nel caso della reazione tra N_2O e NO ciò può essere rappresentato come:



Quando le molecole di reagente si avvicinano comincia a formarsi il legame O-N, prima che il legame N-O si rompa del tutto. Lo stato di transizione corrisponde ad una specie instabile in cui il legame N-O in N_2O si è indebolito ma non ancora rotto e il legame O-N del prodotto NO_2 si inizia a formare ma non è ancora completo.

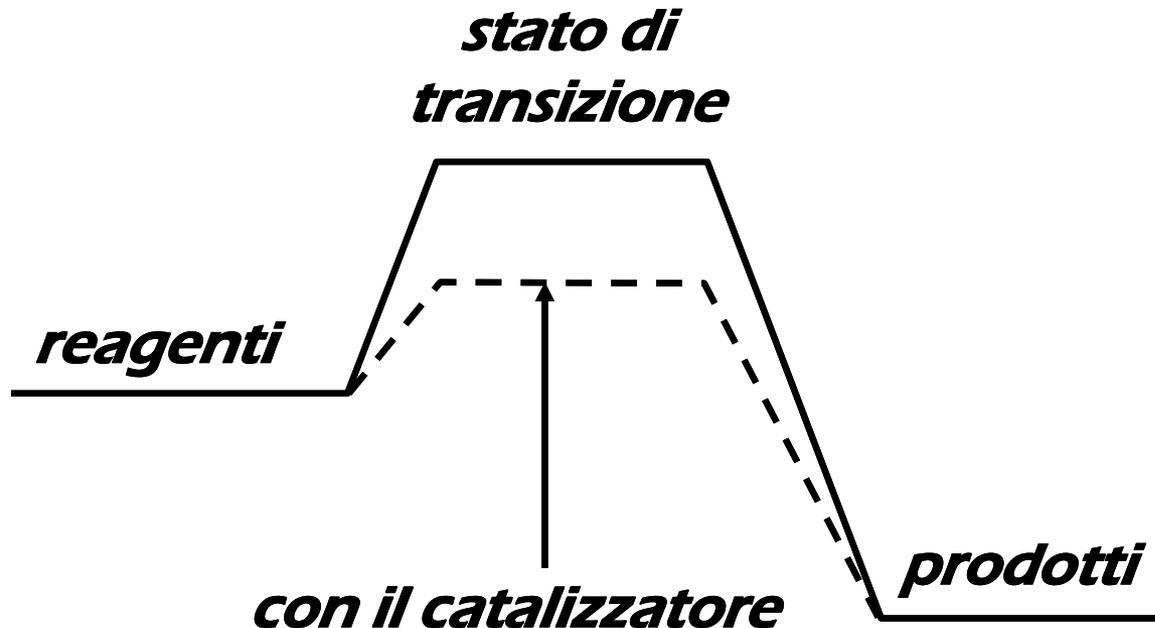
Dal punto di vista energetico questo corrisponde ad una situazione in cui l'energia cinetica della collisione viene assorbita dal complesso attivato e si concentra nei legami che si devono rompere o formare. Se un'energia sufficiente si accumula in uno dei due legami, questo si rompe.



Catalisi

Chiamiamo catalizzatore una sostanza che aumenta la velocità di una data reazione chimica senza entrare a far parte della reazione complessiva e quindi senza subire trasformazioni.

In generale un catalizzatore non prende parte alla reazione, ma cambia l'energia dello stato di transizione.



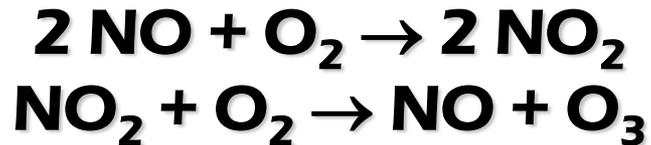
INQUINAMENTO DA GAS DI SCARICO NEI PROCESSI DI COMBUSTIONE

(centrali termiche, motori a combustione, etc.)

La combustione di idrocarburi produce: H₂O e CO₂

Ma in condizioni estreme di temperatura e pressione (come nei motori) produce anche:

- **composti organici volatili**
- **ossido di carbonio, CO**
- **ossidi d'azoto, NO_x**



Reazioni per distruggere questi gas di scarico inquinanti:



Sono reazioni spontanee, ma molto lente. Per renderle veloci occorre un catalizzatore (platino, iridio, palladio).

*composti organici volatili,
ossidi d'azoto,
CO*



**marmitta
catalitica**

H₂O, N₂, CO₂

Equilibrio chimico

Spesso le reazioni chimiche non giungono a completamento ma raggiungono uno stato di equilibrio.

L'EQUILIBRIO è uno stato costituito da una miscela di prodotti e reagenti non consumati in quantità, relative, fisse.

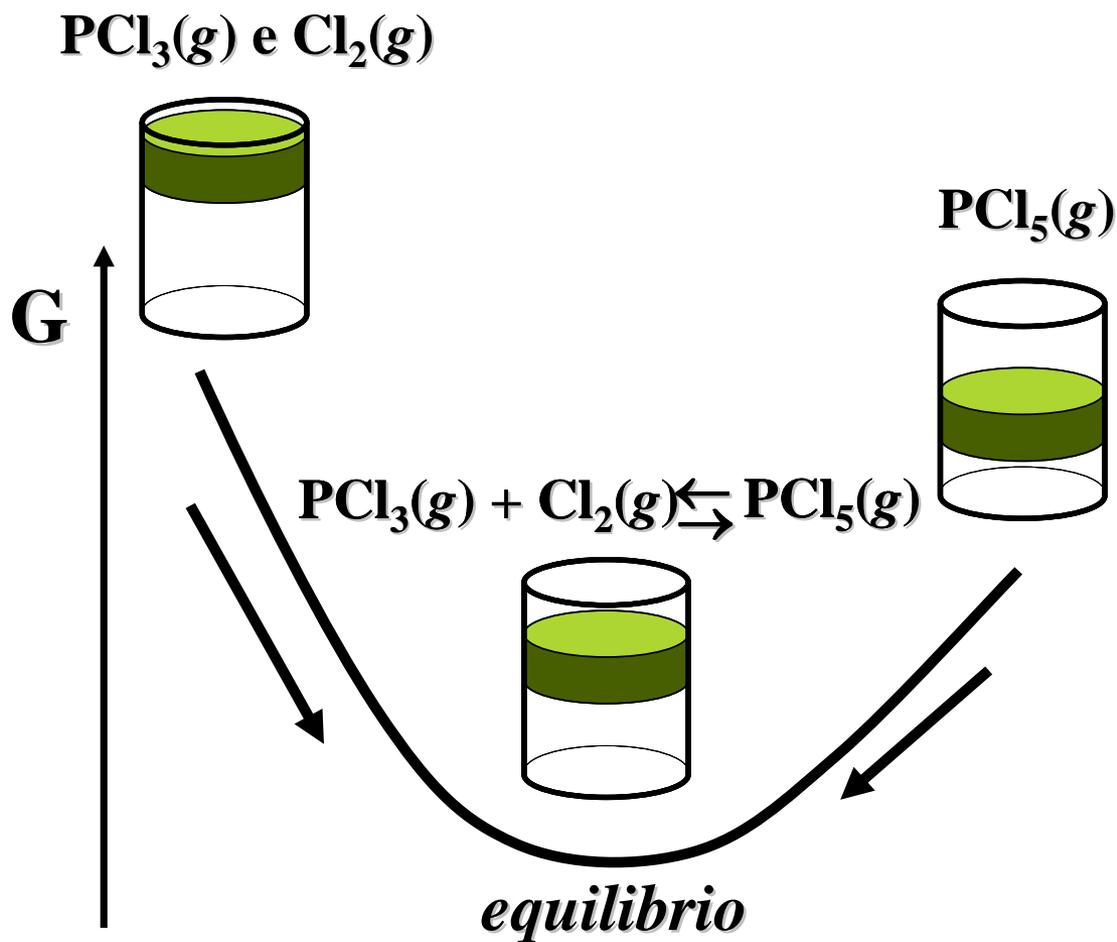
Stato iniziale

Le concentrazioni dei reagenti sono elevate e questi cominciano a formare i prodotti.

Stato finale

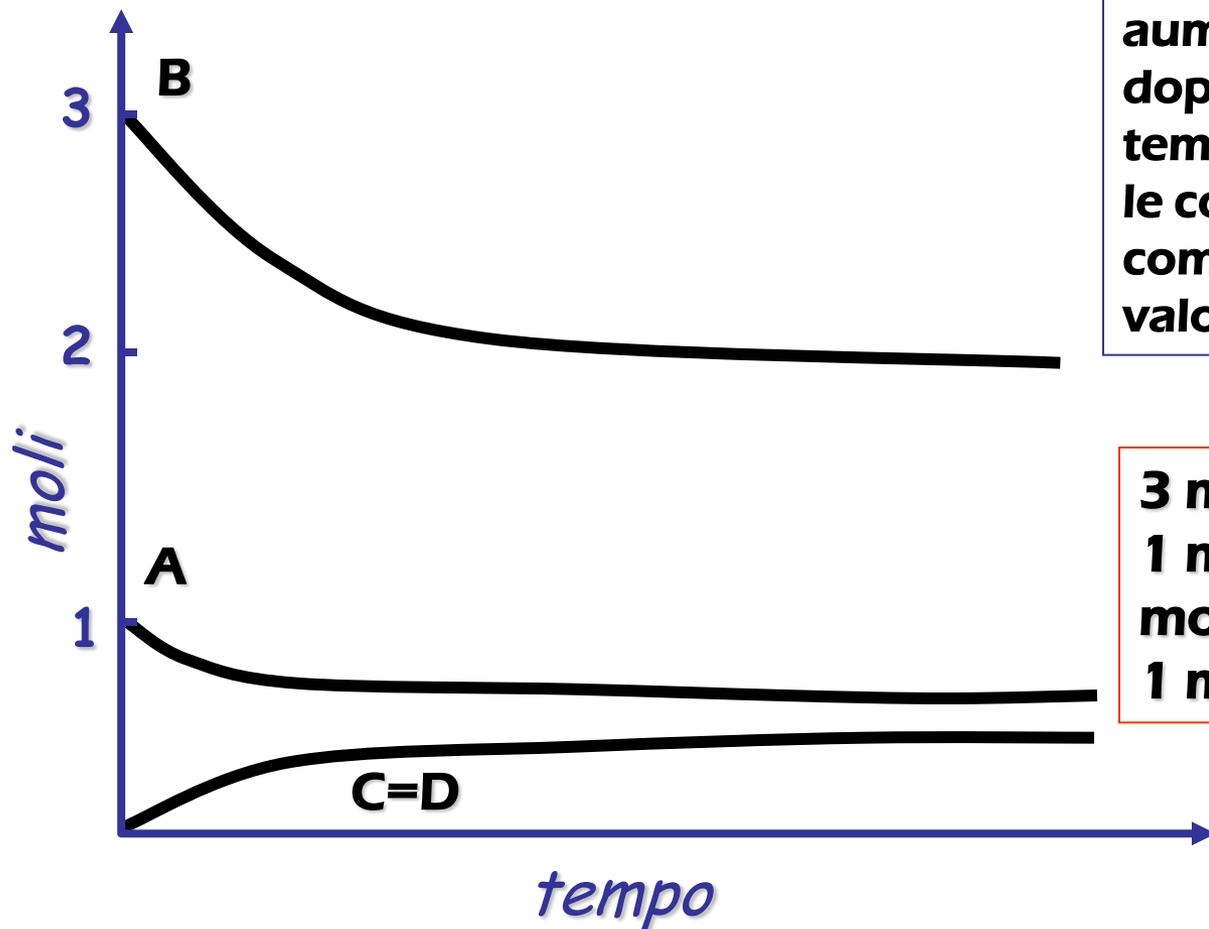
Le concentrazioni dei prodotti sono tali che essi cominciano a reagire tra loro per rigenerare i reagenti. Si raggiunge una situazione in cui il processo diretto e quello inverso hanno la stessa velocità.

Tale reazioni sono dette reversibili e sono caratterizzate dal fatto che è possibile non solo la reazione diretta dai reagenti ai prodotti ma anche quella inversa dai prodotti ai reagenti.





Per questa reazione supponiamo di introdurre in un recipiente 1 mole di A e 3 moli di B e di seguire la variazione temporale del numero di moli dei vari composti.



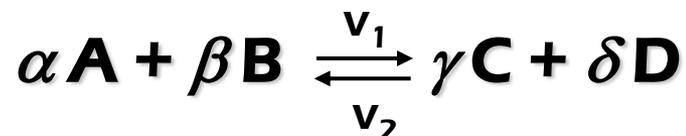
Inizialmente si ha una diminuzione dei reagenti e un aumento dei prodotti, ma dopo un certo periodo di tempo le moli (e quindi anche le concentrazioni) di tutti i componenti raggiungono dei valori costanti.

3 moli B scomparse =
1 mole A scomparsa = 1
mole C formata =
1 mole D formata

L'equilibrio chimico non è una condizione statica ma è piuttosto un processo dinamico, a livello molecolare.

Nonostante ciò, una volta che si è raggiunto l'equilibrio le proprietà macroscopiche (concentrazioni, etc.) rimangono inalterate.

Da un punto di vista cinetico la velocità di trasformazione dei reagenti in prodotti e quella inversa (prodotti → reagenti) sono uguali:



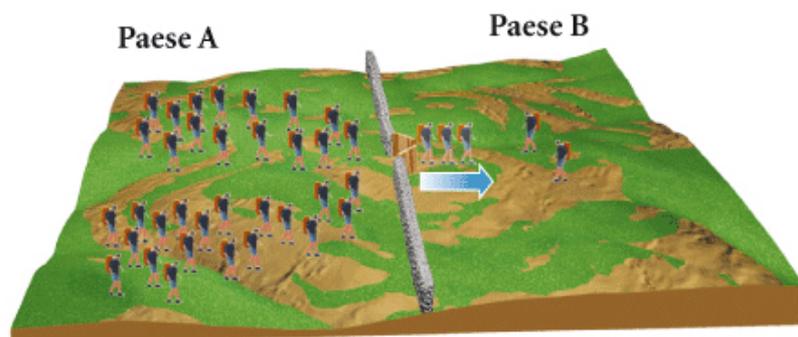
Velocità diretta → $v_1 = K_1 [\mathbf{A}]^\alpha [\mathbf{B}]^\beta$

Velocità inversa → $v_2 = K_2 [\mathbf{C}]^\gamma [\mathbf{D}]^\delta$

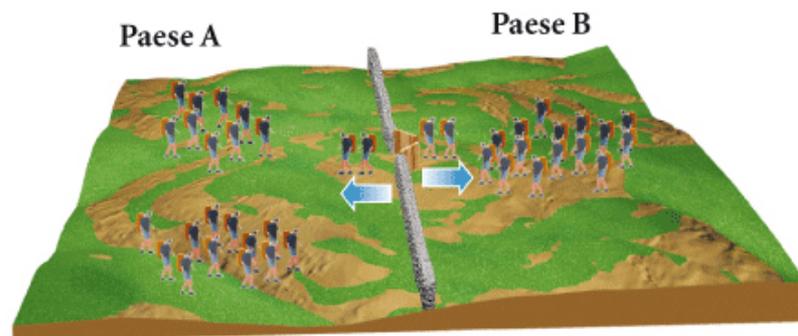
EQUILIBRIO $v_1 = v_2$ $K_1 [\mathbf{A}]^\alpha [\mathbf{B}]^\beta = K_2 [\mathbf{C}]^\gamma [\mathbf{D}]^\delta$

$$K_{eq} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\mathbf{C}]_{eq}^\gamma [\mathbf{D}]_{eq}^\delta}{[\mathbf{A}]_{eq}^\alpha [\mathbf{B}]_{eq}^\beta}$$

Equilibrio dinamico: un'analogia



Situazione iniziale
Movimento della popolazione da A a B



Equilibrio
Uguale velocità di migrazione tra i due paesi

◀ FIGURA 14.3 Analogia tra i flussi migratori e l'equilibrio chimico

A causa di una sovrappopolazione del paese A rispetto al paese B, le persone cominciano a migrare da A verso B. Mano a mano che lo spostamento procede, la popolazione di A diminuisce e quella di B aumenta. Contestualmente si osserverà che la velocità di migrazione dal paese A verso il paese B diminuisce mentre quella dal paese B verso il paese A aumenta. Al raggiungimento dell'equilibrio le due velocità migratorie saranno identiche.



Nivaldo J. Tro

Chimica - Un approccio molecolare

EdISES

Caratteristiche dell'equilibrio

- 1. Non mostra evidenze macroscopiche di cambiamento.**
- 2. Viene raggiunto attraverso processi termodinamici spontanei.**
- 3. Mostra un bilanciamento dinamico tra processi diretti e inversi.**
- 4. È indipendente dalla direzione seguita per raggiungerlo.**

Equilibrio ed energia libera G

Combinando la definizione di $G = H - TS$ con il primo e secondo principio della termodinamica si può ottenere:*

$$dG = VdP - SdT$$

Per una mole di gas a $T = \text{cost}$

$$dG = VdP$$

Per un gas ideale $PV = RT \rightarrow V = \frac{RT}{P}$

Da cui

$$dG = \frac{RT}{P} dP$$

Integrando tra lo stato standard e una generica condizione si ha:

$$\int_{G^0}^G dG = \int_{P^0}^P \frac{RT}{P} dP$$

$$G - G^0 = RT \ln \frac{P}{P^0}$$

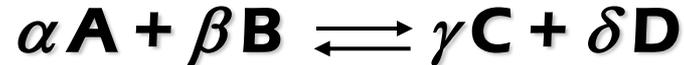
**vedi ultima slide*

$$G = G^0 + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

ricordando che $P^0 = 1 \text{ atm}$

$$G = G^0 + RT \ln P$$

Consideriamo ora la generica reazione in fase gassosa:



La variazione di energia libera può essere valutata come:

$$\Delta G_{\text{reazione}} = (\gamma G_C + \delta G_D) - (\alpha G_A + \beta G_B) =$$

$$= \gamma(G_C^0 + RT \ln P_C) + \delta(G_D^0 + RT \ln P_D) - \alpha(G_A^0 + RT \ln P_A) - \beta(G_B^0 + RT \ln P_B)$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = (\gamma G_C^0 + \delta G_D^0 - \alpha G_A^0 - \beta G_B^0) + RT \ln \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta G_{\text{reazione}}^0 + RT \ln \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta G_{\text{reazione}}^0 + RT \ln \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta}$$

All'equilibrio $\Delta G_{\text{reazione}} = 0$

$$\Delta G_{\text{reazione}}^0 = -RT \ln \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta}$$

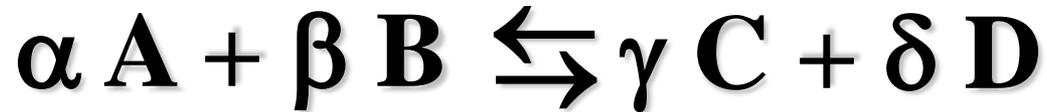
$$K_P = \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}}^0 = -RT \ln K_p$$

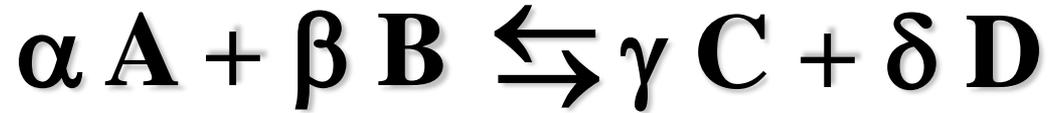
T= costante

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

Per reazioni in soluzione si può scrivere una costante di equilibrio in termini di concentrazione:



$$K_C = \frac{[\mathbf{C}]_{eq}^{\gamma} [\mathbf{D}]_{eq}^{\delta}}{[\mathbf{A}]_{eq}^{\alpha} [\mathbf{B}]_{eq}^{\beta}}$$



Più in generale la costante di equilibrio è funzione delle attività:

$$K = \frac{a_{\mathbf{C}}^{\gamma} a_{\mathbf{D}}^{\delta}}{a_{\mathbf{A}}^{\alpha} a_{\mathbf{B}}^{\beta}} \quad \text{dove} \quad K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

a_i = attività del composto i

Per un gas: $a_i = \frac{p_i}{p_i^0} \quad (p_i^0 = 1,00 \text{ atm})$

Per un composto in soluzione: $a_i = \frac{[i]}{[i]^0} \quad ([i]^0 = 1,00 \text{ M})$

Per un composto puro, liquido o solido: $a_i=1$

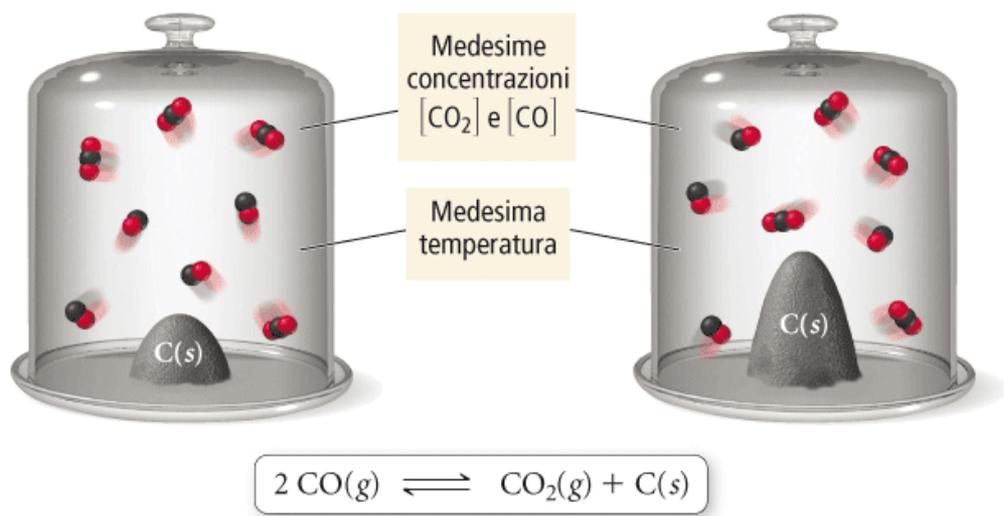
Equilibri eterogenei



$$K = p_{\text{CO}_2} \quad (\text{p in atm})$$

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

Un equilibrio eterogeneo



◀ FIGURA 14.6 Equilibrio eterogeneo

La concentrazione del carbone allo stato solido (numero degli atomi per unità di volume) è costante fino a quando è presente del carbone nella miscela di reazione. La stessa cosa è valida per i liquidi allo stato puro. Per questo motivo le concentrazioni dei solidi e liquidi puri non si includono nell'espressione della costante di equilibrio.



$$K = \frac{[\text{Cl}^-]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{P_{\text{Cl}_2} P_{\text{H}_2}} \quad (\text{pressioni in atm e concentrazioni molari})$$

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

Il valore di K dipende dal formalismo con cui è scritta la reazione

COEFFICIENTI STECHIOMETRICI

1)



$$K_{c1} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

2)



$$K_{c2} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{1/2}[\text{H}_2]^{3/2}}$$

$$K_{c2} = K_{c1}^{1/2}$$

Il valore di K dipende dal formalismo con cui è scritta la reazione

REAZIONE DIRETTA E INVERSA

1)



$$K_{c1} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

2)



$$K_{c2} = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$K_{c2} = 1/K_{c1}$$

Quindi la costante ha un significato univoco solo quando è associata ad una reazione.

Per un sistema reagente in cui tutti i componenti sono in fase gassosa e ipotizzando che si comportino come gas ideali è possibile ricavare la relazione tra K_p e K_c .

Si ha infatti:

$$P_i V = n_i RT \qquad [i] \equiv \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT}$$

Da cui

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{(P_C/RT)^c \cdot (P_D/RT)^d}{(P_A/RT)^a \cdot (P_B/RT)^b} = \\ &= \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \cdot \left(\frac{1}{RT} \right)^{c+d-a-b} = K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^{\Delta n} \end{aligned}$$

$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \qquad \Delta n = c + d - a - b$

Quoziente di reazione e composizione di equilibrio



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta}$$

Quoziente di reazione Q
E' un termine relativo ad una
generica composizione del
sistema

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

All'equilibrio $\Delta G=0$

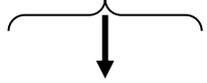
$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta}$$

Costante di equilibrio K
Contiene la composizione del
sistema all'equilibrio.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q$$

$$G = H - TS$$



$$H = E + PV$$

Definizione di entalpia



$$G = E + PV - TS$$



$$E = Q - W$$

Primo principio



$$G = Q - W + PV - TS$$

$$G = Q - W + PV - TS$$

$$dG = dQ - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = dQ + VdP - TdS - SdT$$

$$dQ = TdS$$

Secondo principio

$$dG = Vdp - SdT$$