

ZANICHELLI

James E. Brady
Neil D. Jespersen
Alison Hyslop
Maria Cristina Pignocchino

Chimica.blu

seconda edizione

ZANICHELLI

Capitolo 19

La velocità delle reazioni chimiche

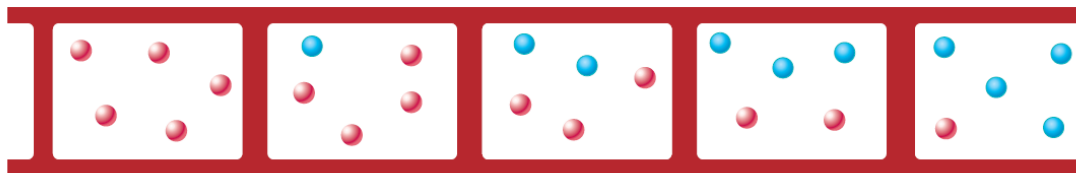
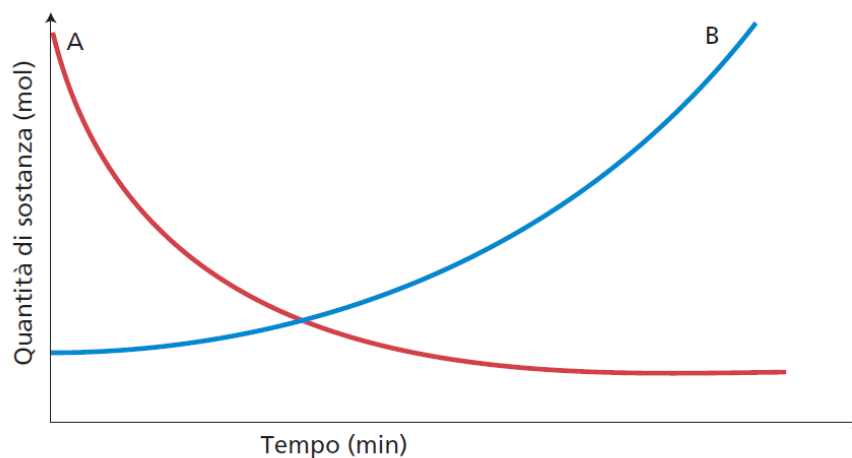
ZANICHELLI

Sommario

1. L'utilità della velocità di reazione
2. La variazione delle concentrazioni di reagenti e prodotti
3. I fattori che influenzano la velocità di reazione
4. La legge cinetica e l'ordine di una reazione
5. Urto efficace ed energia di attivazione
6. Le leggi sperimentali della velocità e il meccanismo di reazione
7. Catalizzatori e velocità di reazione

L'utilità della velocità di reazione

La **velocità di reazione** (o **cinetica di reazione**) di una data trasformazione chimica è la velocità con cui i reagenti scompaiono e i prodotti si formano.



L'utilità della velocità di reazione

Il più delle volte la trasformazione è il risultato di una serie di reazioni più semplici non esplicitate.

La serie di stadi singoli che portano alla reazione complessiva osservata costituisce il **meccanismo della reazione**.

La variazione delle concentrazioni di reagenti e prodotti

Per rappresentare la **velocità di reazione**, descriviamo la variazione nel tempo della concentrazione di una specie presente nell'equazione chimica.

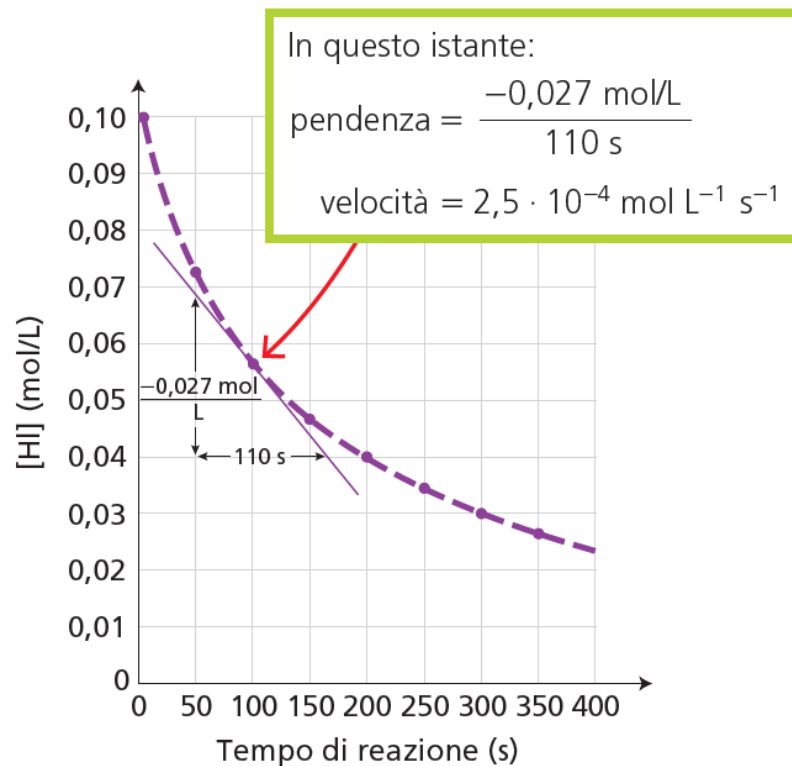
$$\text{velocità rispetto a } X = \frac{(\text{conc. di } X \text{ al tempo } t_2 - \text{conc. di } X \text{ al tempo } t_1)}{(t_2 - t_1)}$$
$$v = \frac{\Delta(\text{conc. di } X)}{\Delta t}$$

Se conosciamo il valore della velocità di reazione rispetto a una specie, i coefficienti dell'equazione bilanciata indicano le velocità rispetto alle altre specie.

La variazione delle concentrazioni di reagenti e prodotti

La velocità di reazione, in genere, non è costante per tutto il decorso della reazione stessa ma varia a causa del consumo dei reagenti.

La **velocità istantanea** è data dalla pendenza della curva in ogni istante: quanto più la curva è ripida, tanto più la reazione è veloce.



I fattori che influenzano la velocità di reazione

La velocità di una reazione è influenzata da:

- natura chimica dei reagenti;
- capacità dei reagenti di entrare in contatto tra loro (dipende dallo stato fisico e dalla dimensione dei frammenti solidi);
- concentrazione dei reagenti;
- temperatura;
- presenza di *catalizzatori* in grado di accelerare la reazione senza consumarsi (non compaiono nella reazione).

La legge cinetica e l'ordine di una reazione

Legge della velocità (o legge cinetica): la velocità istantanea di una reazione omogenea è proporzionale al prodotto delle concentrazioni molari dei reagenti, elevate ciascuna a un esponente (**ordine della reazione**) che si ricava dai dati sperimentali.

La velocità si esprime in $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

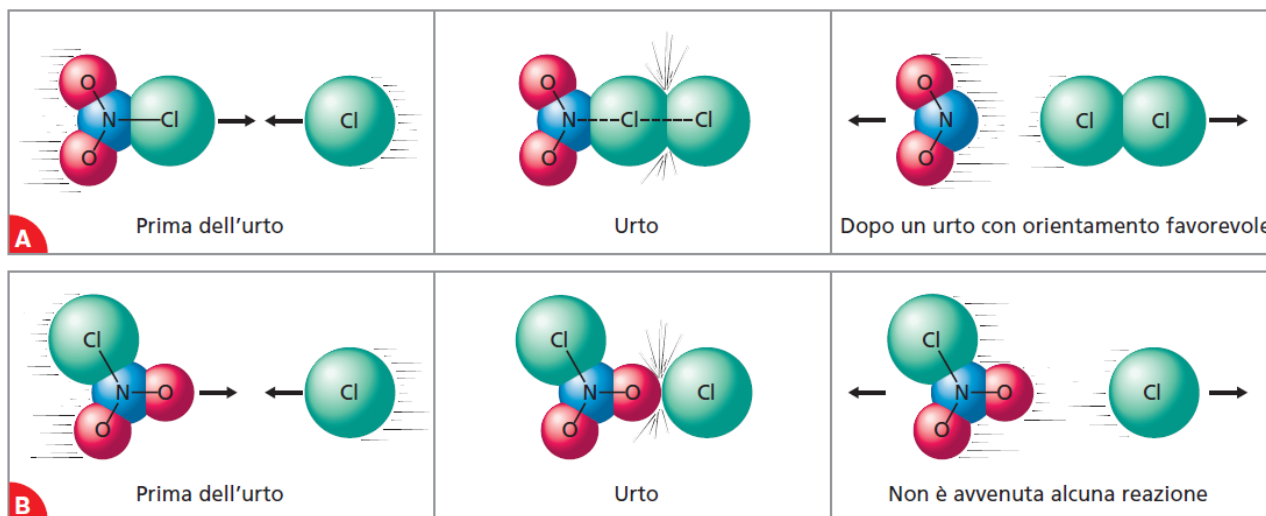
$$\text{velocità} = k [A]^m [B]^n$$

L'**ordine di reazione complessivo** è dato dalla somma degli ordini rispetto ai singoli reagenti nella legge della velocità. Nelle reazioni di ordine zero, le velocità sono indipendenti dalla concentrazione dei reagenti.

Urto efficace ed energia di attivazione

Teoria degli urti: la velocità di una reazione è proporzionale al numero di urti *efficaci* che avvengono nell'unità di tempo fra le molecole dei reagenti.

Un urto è **efficace** solo se porta alla formazione delle molecole dei prodotti.



Urto efficace ed energia di attivazione

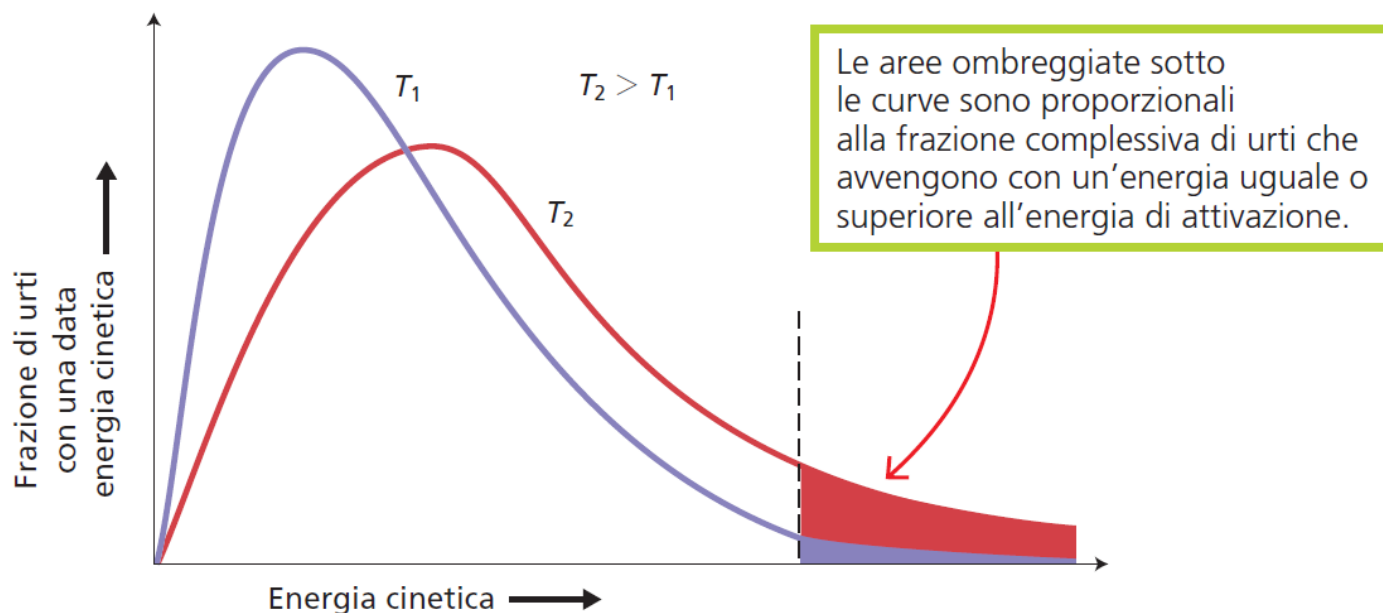
Perché gli urti siano efficaci occorre che le particelle che entrano in contatto abbiano un'energia cinetica molecolare minima, detta **energia di attivazione**, E_a .

L'energia di attivazione è caratteristica di ogni reazione.

E_a alta → la reazione avviene difficilmente o non avviene.

E_a bassa → la reazione avviene rapidamente.

Urto efficace ed energia di attivazione

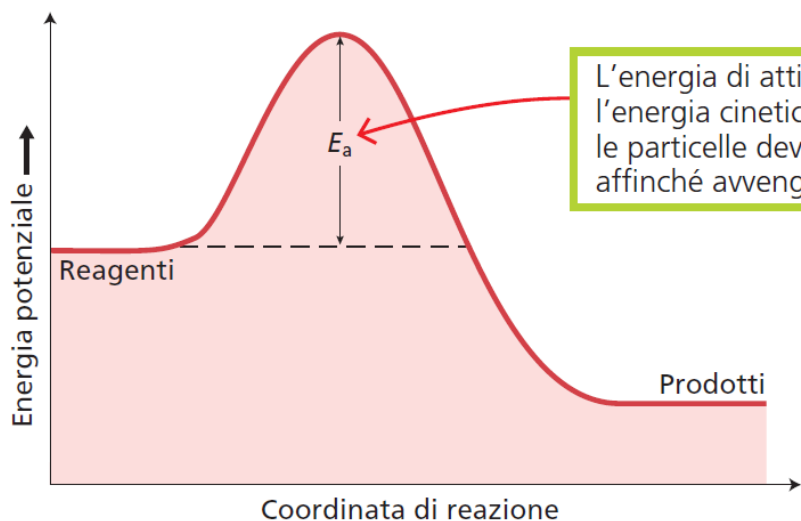


Distribuzione dell'energia cinetica in una miscela di reazione a due temperature differenti.

La linea tratteggiata indica l'energia cinetica minima necessaria per la reazione.

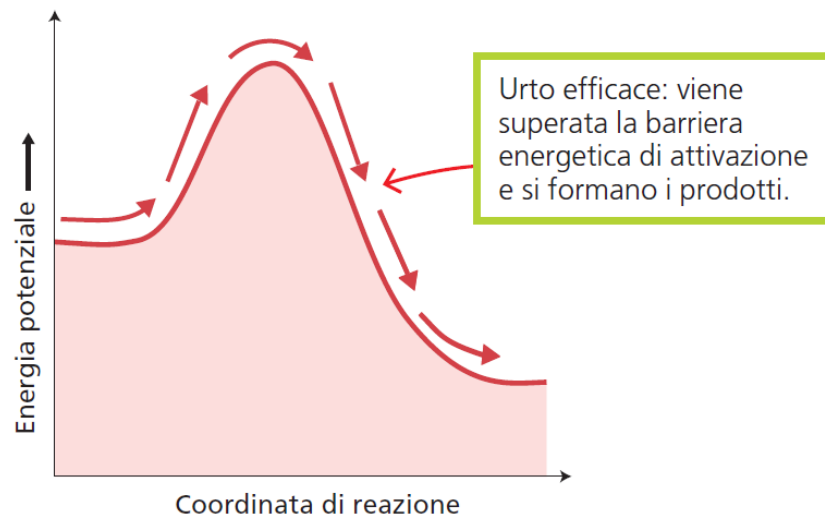
Urto efficace ed energia di attivazione

Dopo un urto, le molecole rallentano: la loro energia cinetica diminuisce e si trasforma in energia potenziale.



L'energia di attivazione è l'energia cinetica totale che le particelle devono possedere affinché avvenga la reazione.

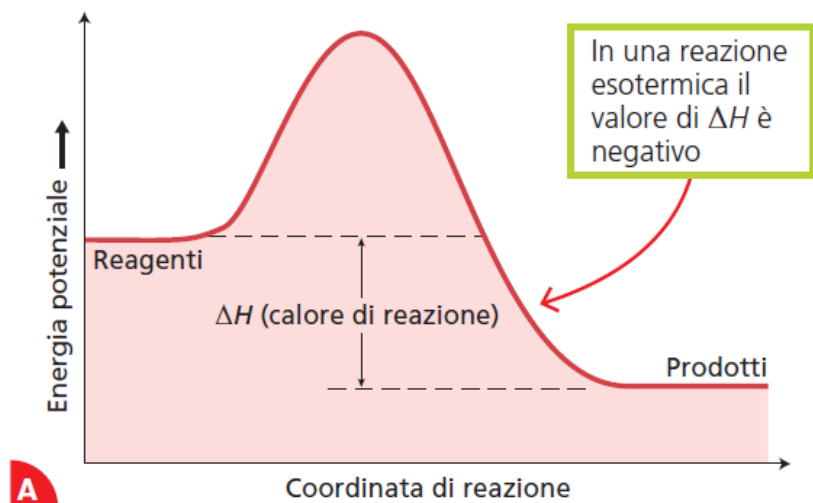
Diagramma dell'energia potenziale



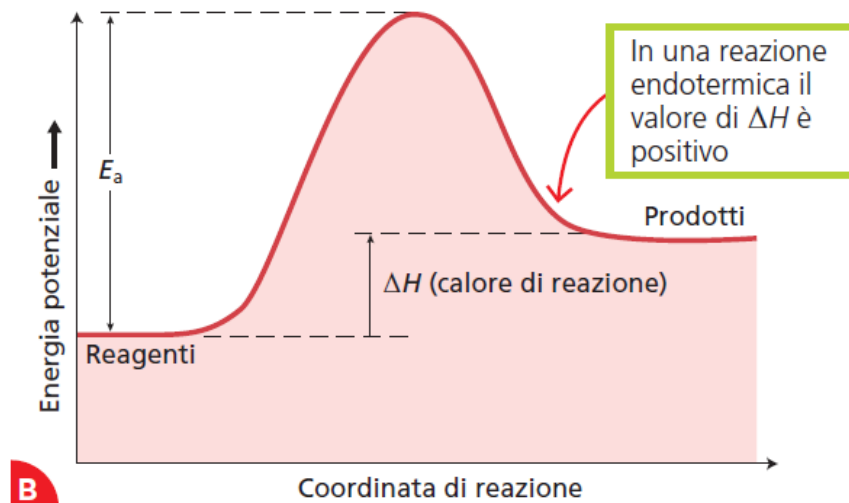
Urto efficace: viene superata la barriera energetica di attivazione e si formano i prodotti.

Urto efficace ed energia di attivazione

Il **calore di reazione** ΔH si può rappresentare come la differenza fra l' E_p dei prodotti e dei reagenti.



Reazione esotermica

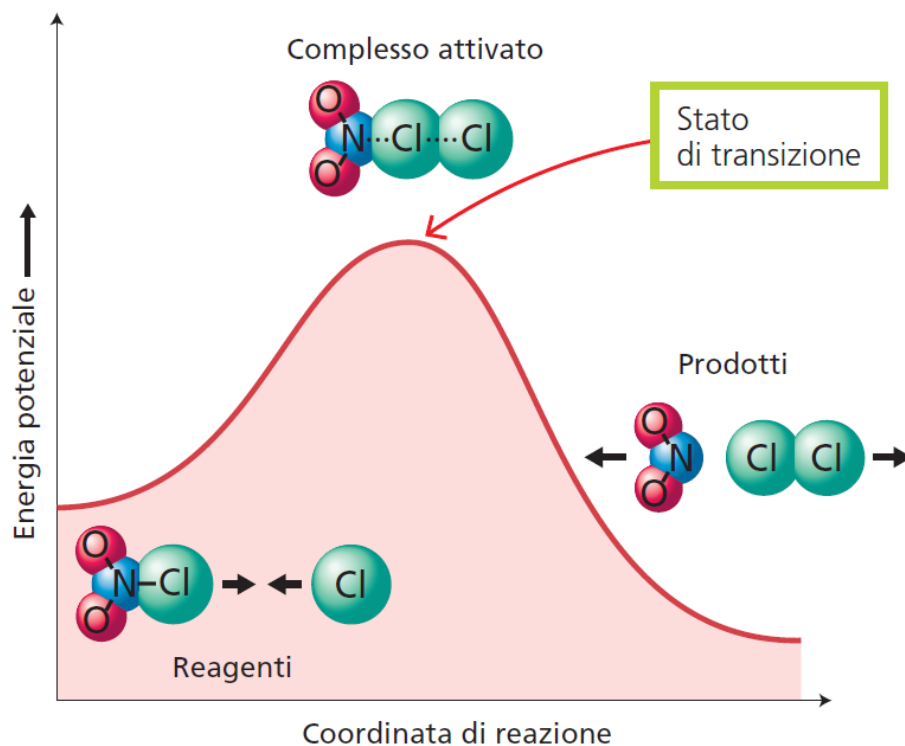


Reazione endotermica

Urto efficace ed energia di attivazione

Stato di transizione → momento della reazione in cui il legame tra i reagenti è parzialmente rotto e il nuovo legame è parzialmente formato (**complesso attivato**).

La sua energia corrisponde al punto più alto del diagramma dell'energia potenziale.



Urto efficace ed energia di attivazione

Equazione di Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

dove:

k = costante di velocità presente nell'equazione cinetica

A = fattore di frequenza, costante che dipende dalla natura dei reagenti

e = numero irrazionale base dei logaritmi naturali

E_a = energia di attivazione della reazione

R = costante universale dei gas

T = temperatura assoluta

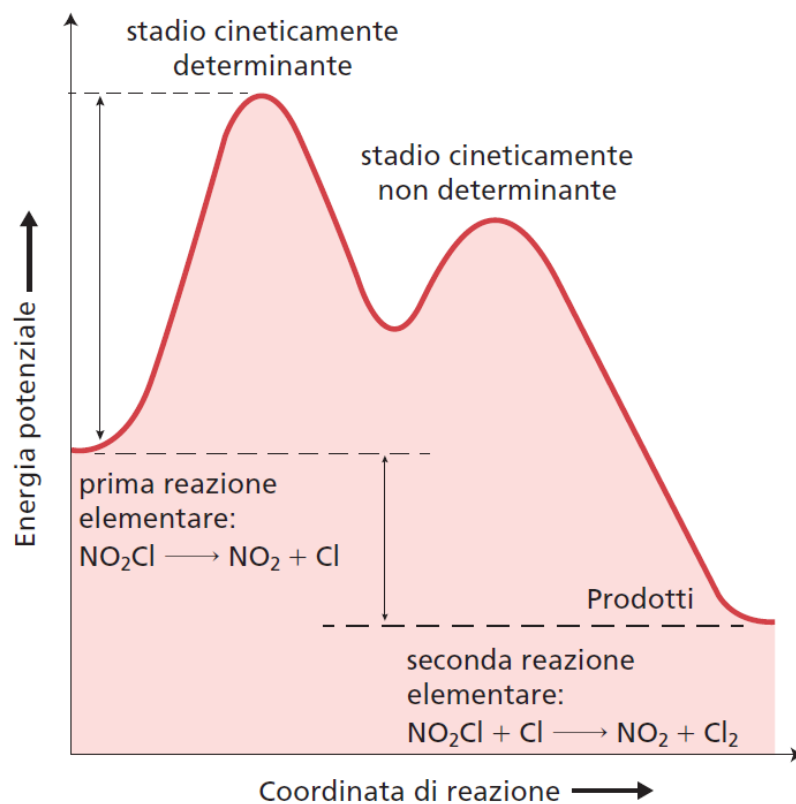
Le leggi sperimentali della velocità e il meccanismo di reazione

Una **reazione elementare** è una reazione la cui legge della velocità può essere scritta a partire dalla sua equazione chimica, utilizzando i coefficienti come esponenti delle concentrazioni, senza la necessità di determinarli sperimentalmente.

L'insieme delle reazioni elementari (o stadi) che porta alla formazione dei prodotti a partire dai reagenti costituisce il **meccanismo di reazione**.

Le leggi sperimentali della velocità e il meccanismo di reazione

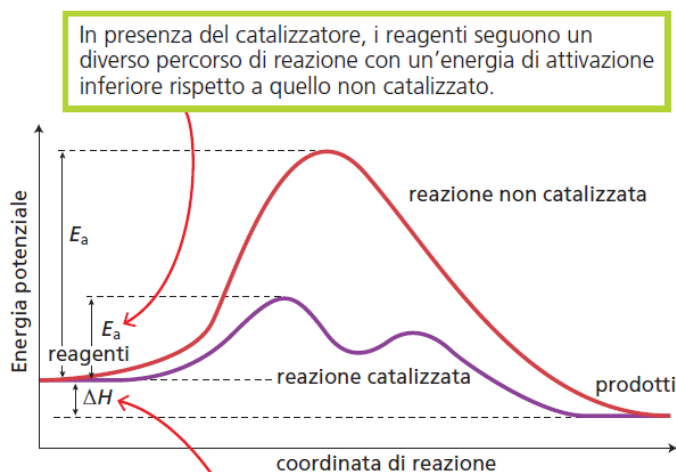
Stadio cineticamente determinante → stadio più lento degli altri.



Catalizzatori e velocità di reazione

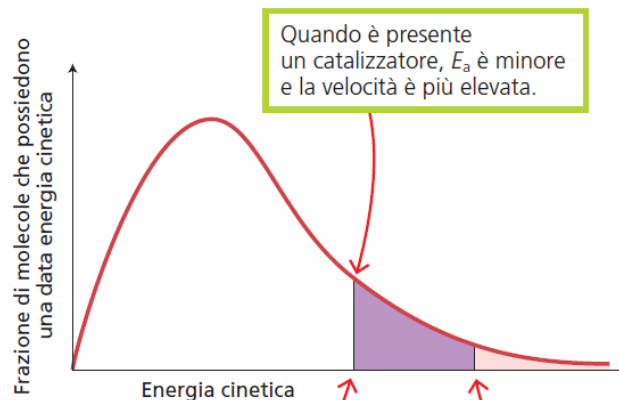
Un **catalizzatore** è una sostanza in grado di influenzare la velocità di una reazione chimica senza essere consumata.

- **Catalizzatori positivi** → accelerano la reazione;
- **Catalizzatori negativi** → rallentano la reazione.



A

ΔH rimane inalterato perché non cambia il livello energetico dei reagenti e dei prodotti.



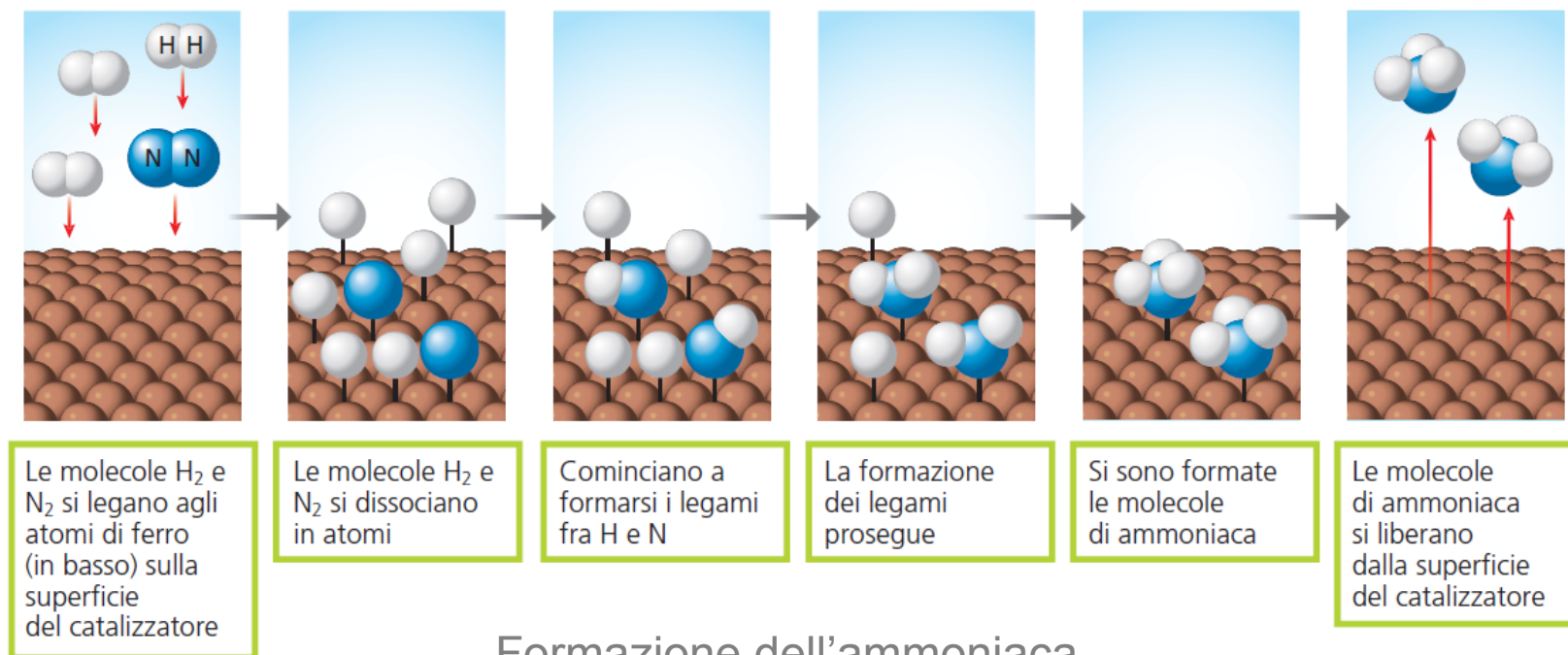
B

E_a della reazione catalizzata

E_a della reazione non catalizzata

Catalizzatori e velocità di reazione

- **Catalizzatori omogenei** → stessa fase dei reagenti.
- **Catalizzatori eterogenei** → in una fase diversa.



Formazione dell'ammoniaca,
catalizzatore eterogeneo.



Chemistry in English

Free Radicals, Explosions, and Aging

«A free radical is a very reactive species that contains one or more unpaired electrons.

In many cases, a free radical reacts with a reactant molecule to give a product molecule plus another free radical. Reactions that involve such a step are called chain reactions. Many explosive reactions are chain reactions involving free radical mechanisms. Reactions involving free radicals have useful applications, too. One of the most interesting role of radicals is their apparent involvement in the aging process. One theory suggests that reactions with free radicals cause a gradual accumulation of errors in the DNA, which reduce the efficiency of the cell and can lead to malfunction and cell death.»

(Adapted by: Jespersen, Hyslop, Chemistry, Wiley, 2015)