

SCIENZA
DEI MATERIALI

Chimica Fisica



Lezione XI
Introduzione
Cinetica Chimica

Dr. Fabio Mavelli

Dipartimento di Chimica
Università degli Studi di Bari

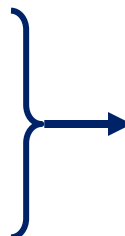


Cinetica Chimica



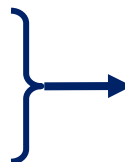
Branca della Chimica-Fisica che studia l'evoluzione temporale dei *Sistemi Chimici Reagenti*.

- Cinetica Fenomenologica
 - Cinetica Classica
 - Cinetica Stocastica



Studia l'evoluzione temporale dei sistemi chimici reagenti al fine di determinare il meccanismo di reazione ed i valori delle costanti cinetiche

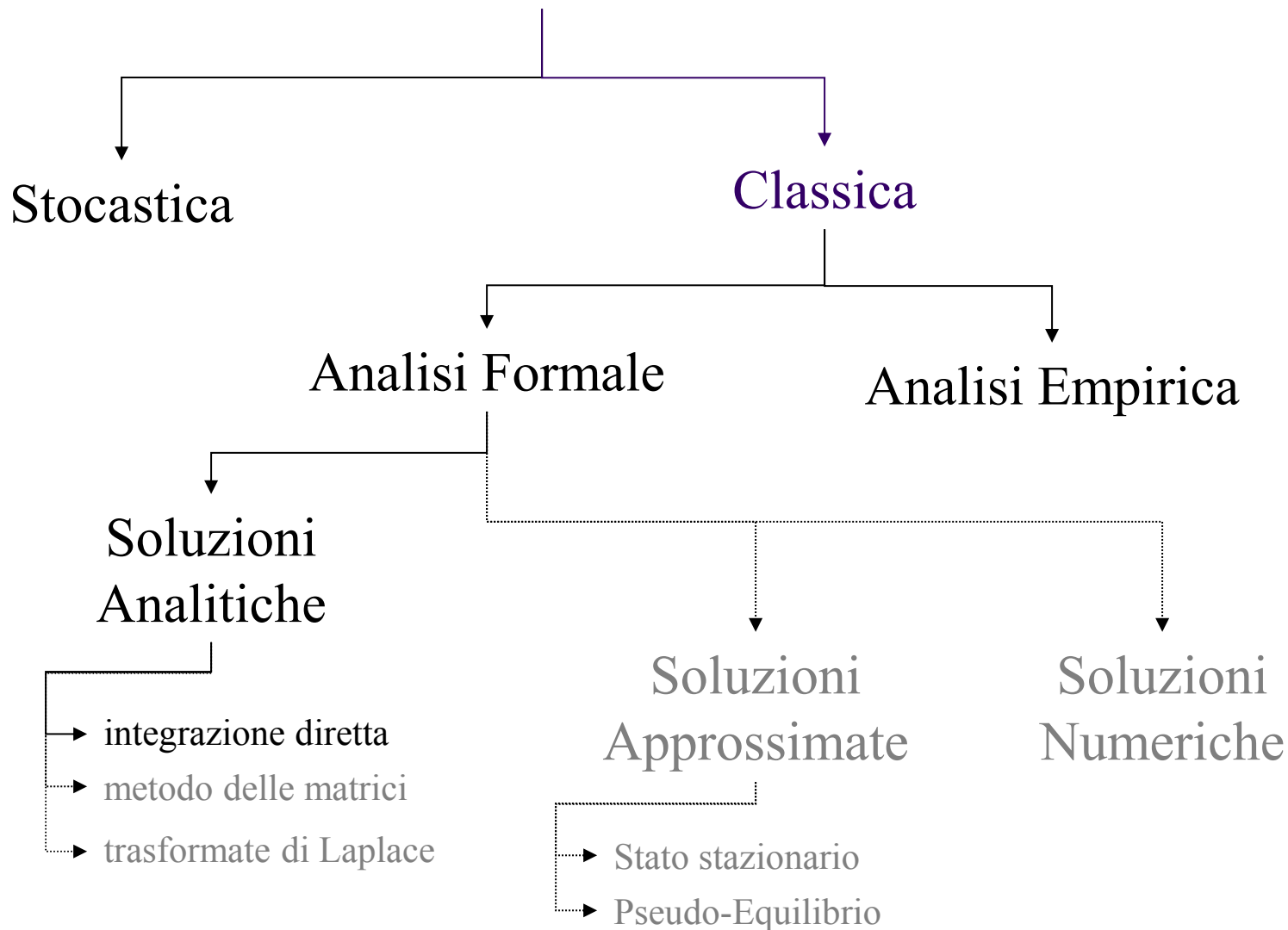
- Dinamica Chimica



Cerca di calcolare il valore delle costanti cinetiche per le reazioni elementari a partire da principi primi



Cinetica Fenomenologica





CINETICA CHIMICA →

Branca della Chimica Fisica che studia l'evoluzione temporale dei *Sistemi Chimici Reagenti*.

**SISTEMA CHIMICO
REAGENTE** →

Definita regione dello spazio in cui hanno luogo delle *Reazioni Chimiche*.



**SISTEMA CHIMICO
REAGENTE
può essere classificato**

A seconda che scambi con
l'ambiente circostante:

- *Aperto* **Materia e Energia**
- *Chiuso* **Energia**
- *Isolato* **---**

A seconda che le reazioni
chimiche avvengano:

- *Monofasico* **in un'unica fase**
- *Eterogeneo* **all'interfaccia fra
due fasi differenti**



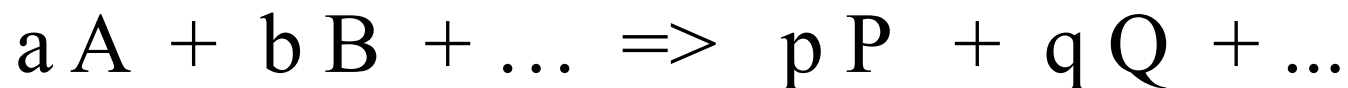
REAZIONE CHIMICA →

Trasformazione della materia in cui alcune sostanze, dette *Reagenti*, subiscono una variazione del tipo e/o del numero dei legami fra gli atomi che le costituiscono per dar vita a dei nuovi composti detti *Prodotti*.

PRINCIPIO DI CONSERVAZIONE DELLA MASSA →

Durante una reazione chimica il numero ed il tipo di atomi che prendono parte alla reazione resta costante

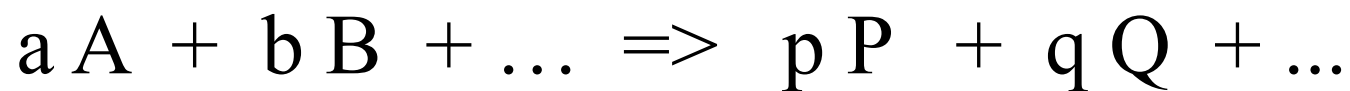
L'Equazione Chimica



L'equazione chimica o equazione stechiometrica descrive il processo nel suo complesso in termini del tipo e del numero di specie chimiche che vi prendono parte. Deve essere ***bilanciata***, ossia deve soddisfare il principio di conservazione della massa:

- *il numero di atomi che prende parte ad una reazione chimica deve restare costante prima e dopo la reazione*
- *la massa dei reagenti è uguale alla massa dei prodotti.*

Conservazione della massa



la massa dei reagenti è uguale alla massa dei prodotti

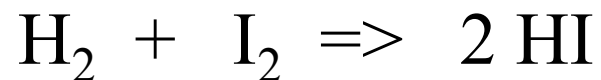
$$a \cdot PM_A + b \cdot PM_B + \dots = p \cdot PM_P + q \cdot PM_Q \dots$$

$$\sum_i^{\text{Reagenti}} n_{R_i} \cdot PM_{R_i} - \sum_i^{\text{Prodotti}} n_{P_i} \cdot PM_{P_i} = 0$$

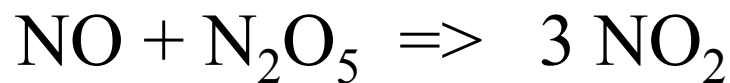
Equazione Chimica: esempi



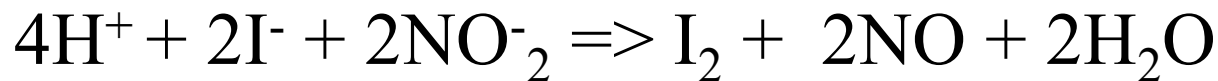
- Sintesi dell'acido iodidrico



- Sintesi dell'ipozotite



- Ossidazione dello ioduro in soluzione



Le *osservabili* fenomenologiche



Lo studio dell'evoluzione temporale di un sistema chimico reagente viene realizzato attraverso il monitoraggio di grandezze fisiche misurabili legate alle quantità delle specie chimiche che prendono parte al processo.

Tali grandezze prendono il nome di *osservabili*.

- Nei casi più semplici le osservabili sono proporzionali alle quantità delle specie reagenti presenti nel sistema.
- In casi più complessi le osservabili sono legate alle specie in maniera non lineare o a più specie contemporaneamente.

Di solito come osservabili si scelgono delle proprietà intensive del sistema.

I grafici che riportano l'andamento delle osservabili contro il tempo vengono detti grafici *c-t* quando le osservabili sono proprio le concentrazioni.

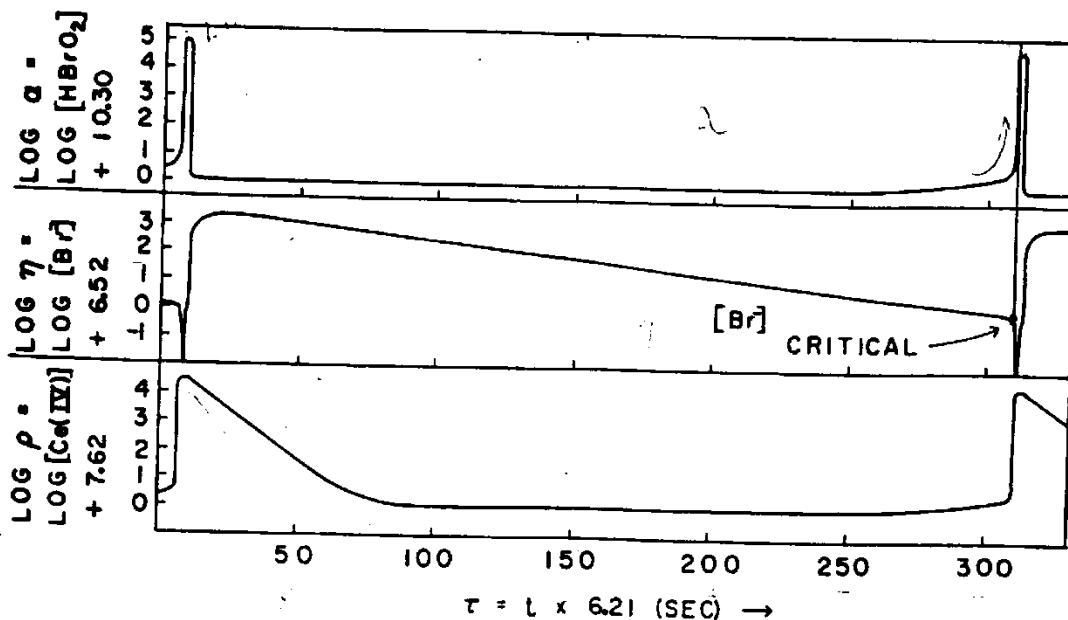


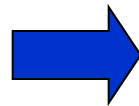
FIG. 1. Traces of $\log[\text{Ce(IV)}]$ (ρ), $\log[\text{Br}^-]$ (η) and $\log[\text{HBrO}_2]$ (α) vs time (τ) obtained by numerical integration of Eqs. III, which result from the Field, Körös, and Noyes mechanism for the Belousov reaction. The integration used $f=1$. Process A is occurring during the long stretches when HBrO_2 (α) is low and Process B is occurring when the sharp spikes of HBrO_2 (α) appear.

Analisi Cinetica Fenomenologica



Lo scopo dell'analisi cinetica fenomenologica è di trovare un meccanismo di reazione che sia compatibile con tutti i dati sperimentali raccolti sul processo di interesse.

**Analisi Cinetica
Fenomenologica**



**Meccanismo
di Reazione
e costanti
cinetiche**



Da un punto di vista speculativo lo studio cinetico di un processo permette di chiarire quali siano gli stadi lenti di un processo e determinare la presenza di eventuali intermedi di reazione.

Da un punto di vista tecnologico lo studio cinetico di un processo permette di trovare le migliori condizioni sperimentali affinché tale processo avvenga nella direzione voluta.

Meccanismo di reazione



**MECCANISMO
DI REAZIONE**



Elenco di *reazioni chimiche elementari* (stadi di reazione) la cui somma restituisce l'equazione chimica dell'intero processo

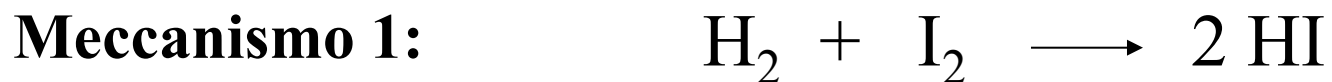
**REAZIONE
ELEMENTARE**



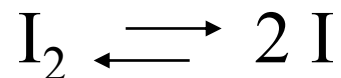
Reazione chimica che avviene in un unico atto reattivo (i.e. *reazione mono-stadio*).



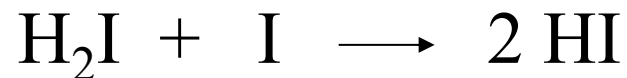
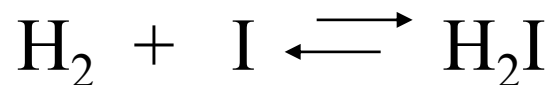
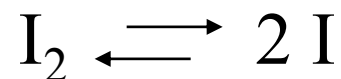
- = indica che l'equazione chimica è bilanciata
- \Rightarrow indica che il processo avviene da sinistra verso destra
- \longrightarrow indica che il processo avviene da sinistra verso destra ed è elementare
- \rightleftharpoons indica che il processo è elementare e reversibile
- \rightleftharpoons indica che il processo è all'equilibrio



Meccanismo 2:



Meccanismo 3:



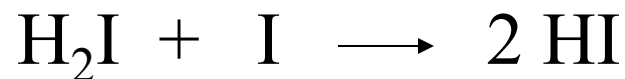
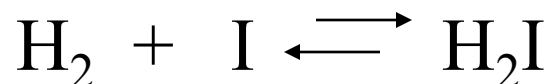
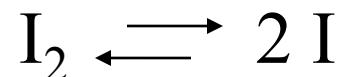
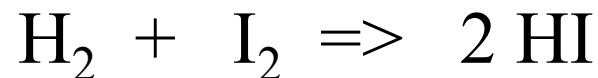
I tre meccanismi proposti sono compatibili con la reazione di formazione dell'acido iodidrico

Intermedio di Reazione:



Equazione Chimica

Si noti come il meccanismo 3 introduca le specie I ed H₂I come intermedi di reazione.



**ITERMEDIO DI
REAZIONE**

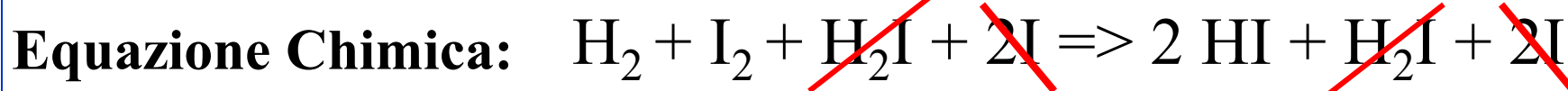
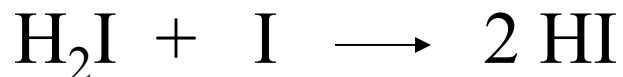
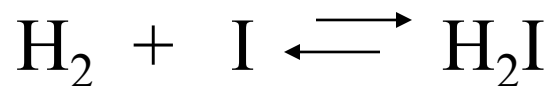
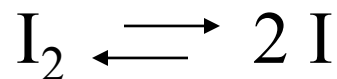


Specie chimica instabile che scompare a tempi lunghi (non è presente fra i prodotti di reazione se non in tracce), ma che ha tempi di vita tali da essere rivelata.



Per verificare che il meccanismo cinetico proposto sia compatibile con l'equazione chimica studiata basta sommare membro a membro le equazioni di tutti gli stadi elementari

Meccanismo 3:

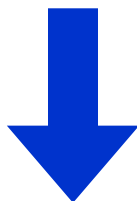


ed elidere le specie che compaiono a destra e sinistra.
Si deve così ottenere nuovamente l'equazione chimica.

Principio di falsificazione



Non è possibile dimostrare la fondatezza
di un meccanismo cinetico,
ma solo la sua falsità.



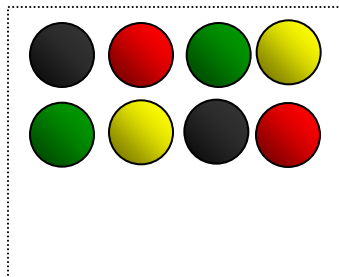
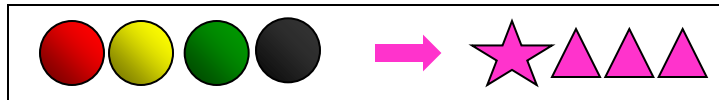
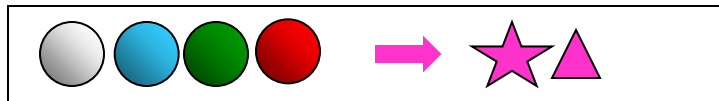
Un meccanismo cinetico è valido
fino a che non venga
dimostrata sperimentalmente
la sua inadeguatezza a
spiegare tutti i dati sperimentali
disponibili

Master Mind

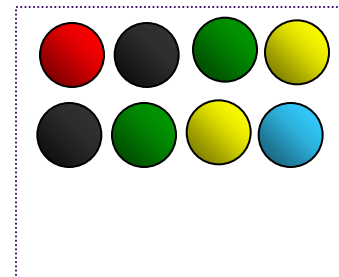


Il gioco consiste nell'indovinare una sequenza incognita di 4 colori

	Colori possibili
	indovinato colore e posizione
	indovinato solo colore



Quaterne possibili



Quaterne sicuramente errate

Analisi Cinetica Fenomenologica



**Analisi
Cinetica
Fenomenologica**



**Meccanismo
di
Reazione**

Due sono gli approcci possibili:

- **Analisi Formale**
- **Analisi Empirica**

Analisi Cinetica Formale

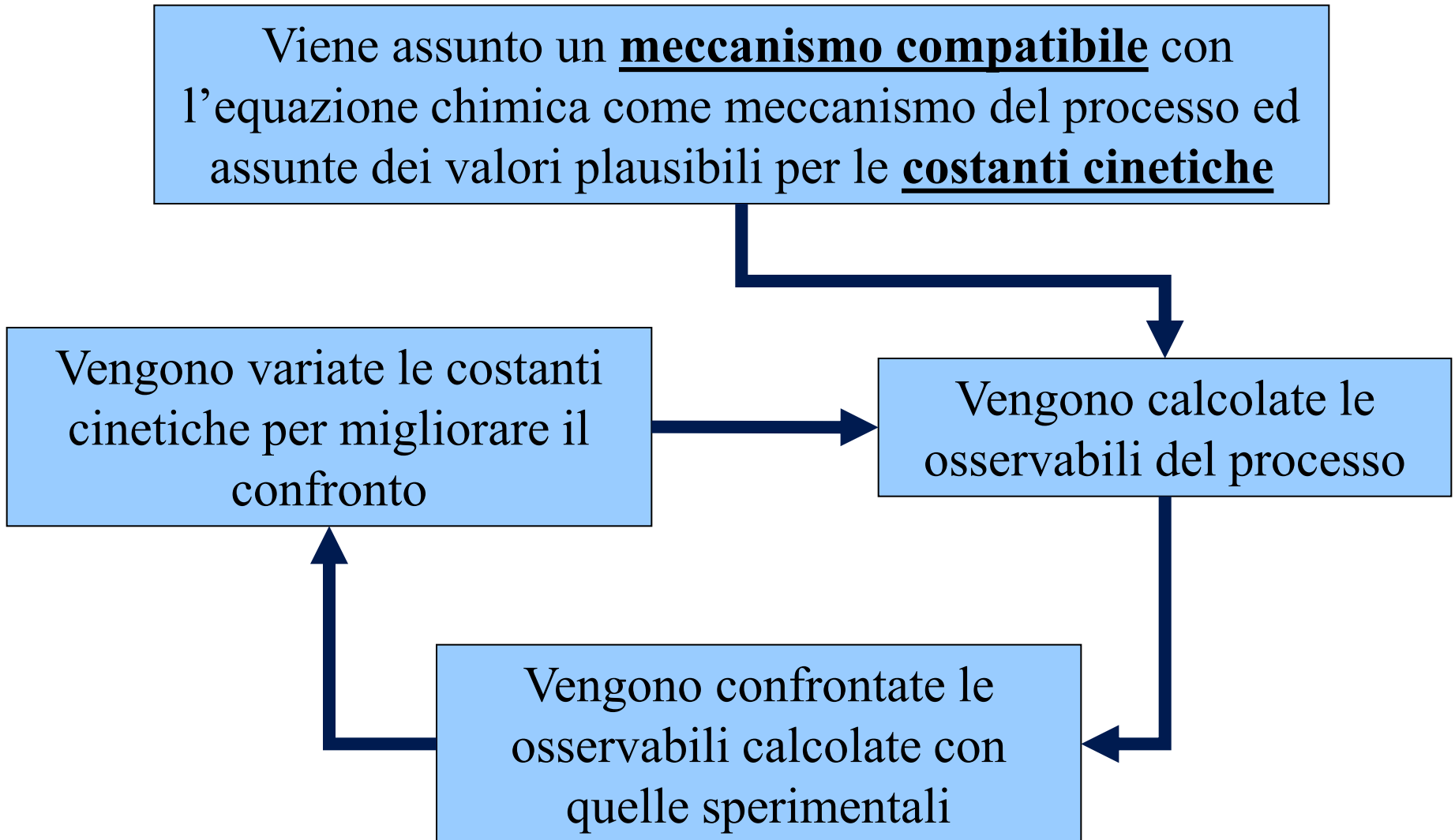


Viene assunto un meccanismo compatibile con l'equazione chimica come meccanismo del processo ed assunte dei valori plausibili per le costanti cinetiche

Vengono variate le costanti cinetiche per migliorare il confronto

Vengono calcolate le osservabili del processo

Vengono confrontate le osservabili calcolate con quelle sperimentali



Analisi Cinetica Empirica



Attraverso l'analisi delle osservabili sperimentali dipendenti dal tempo si ricava:

- L'**equazione cinetica** ossia l'espressione empirica della velocità di reazione
- I valori delle **costanti cinetiche fenomenologiche**



Si determina un **meccanismo di reazione** compatibile con l'equazione cinetica e l'equazione chimica

Velocità di Reazione



Comune ad entrambi gli approcci è il concetto di velocità di reazione che può essere definita come:

Velocità di reazione: numero di eventi reattivi per unità di tempo (definizione estensiva)

Velocità di reazione: numero di eventi reattivi per unità di tempo e per unità di volume (definizione intensiva)

Questa definizione logica della velocità di reazione però è poco pratica e non permette una facile determinazione sperimentale di tale grandezza.

Velocità di Reazione



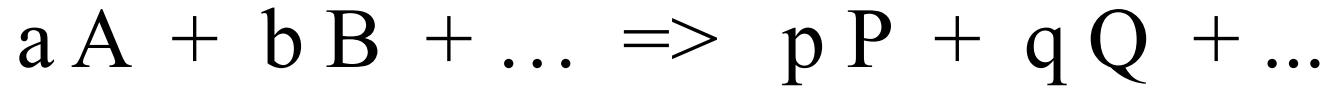
E' quindi necessaria una definizione operativa della velocità di reazione per un dato processo che ne permetta la sua determinazione sperimentale (misura).

La velocità di reazione deve essere ovviamente legata alla velocità di variazione delle osservabili in gioco (nel caso più generale le quantità di prodotti e reagenti), ma al tempo stesso essere indipendente dal loro particolare andamento: ad esempio crescita per i prodotti, diminuzione per i reagenti.

Definizione Operativa



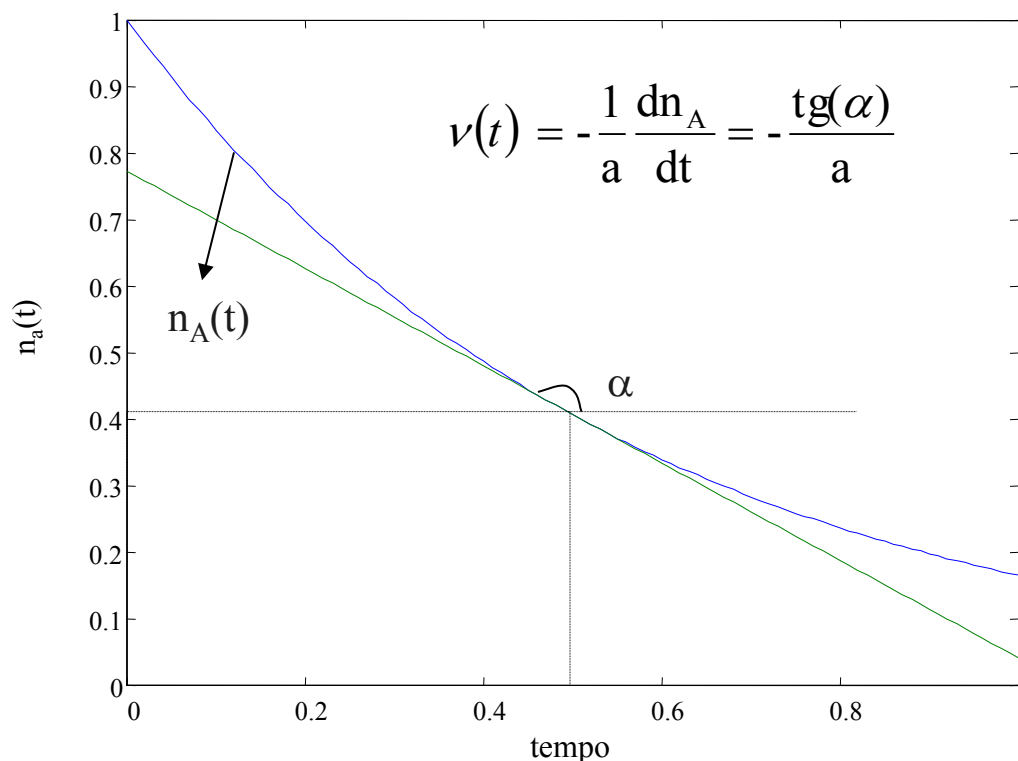
Data una generica equazione chimica:



la velocità del processo v può essere definita come la derivata rispetto al tempo del numero di moli di una data specie chimica diviso per il proprio coefficiente stechiometrico preso con il segno positivo o negativo a seconda che si tratti di un prodotto o di un reagente

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \dots = +\frac{1}{p} \frac{dn_P}{dt} = +\frac{1}{q} \frac{dn_Q}{dt} = \dots$$

La definizione di velocità precedentemente data permette di misurare la velocità di un processo a partire dai dati sperimentali



Le dimensioni della velocità di reazione risultano $[v] = \text{moli } t^{-1}$

Velocità di Reazione: definizione



Se il volume del sistema di reazione è costante la velocità di reazione può anche essere espressa in funzione delle concentrazioni delle specie chimiche:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = +\frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = +\frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = \dots$$

Le dimensioni della velocità di reazione risultano $[r] = \text{moli dm}^{-3} \text{ t}^{-1}$

La velocità di reazione definita in termini della variazione delle concentrazioni rende questa una grandezza intensiva non dipendente dalle dimensioni del sistema.



Sistemi chimici considerati

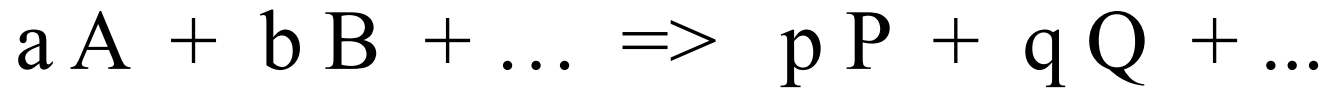
In seguito verranno considerati solo sistemi chimici reagenti

- chiusi o aperti,
- monofasici omogenei,
- a volume costante
- le concentrazioni saranno le osservabili utilizzate

Nota Bene !



Data una generica equazione chimica:



non è detto che la seguente catena di uguaglianze :

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = +\frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = +\frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = \dots$$

resti sempre verificata. Essa infatti rappresenta solo le possibili definizioni per la velocità del processo, ma le velocità così definite possono non coincidere. Solo una verifica sperimentale permette di stabilire se tale equazione è valida oppure no ed in quali intervalli di tempo.

Equazione Cinetica



L'equazione cinetica rappresenta l'espressione empirica della velocità di reazione per un dato processo ed esplicita la dipendenza funzionale di r dalle concentrazioni delle specie presenti nel sistema.

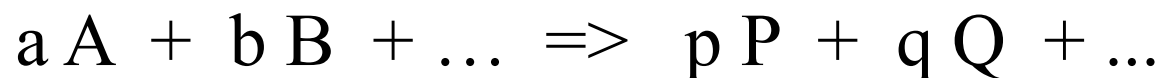
$$r = f([Reagenti], [Prodotti], [Intermedi], [Catalizzatori])$$

La determinazione dell'equazione cinetica rappresenta il primo passo nell'analisi cinetica empirica e richiede la raccolta di un gran numero di osservazioni sperimentali (curve concentrazione vs. tempo).

Equazione Cinetica



Data una generica equazione chimica:



l'espressione della rispettiva equazione cinetica può essere, in alcuni casi, molto complessa, ma molto spesso la dipendenza funzionale di r dalle concentrazioni è del tipo:

$$r = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

ossia r risulta proporzionale al prodotto delle concentrazioni dei reagenti elevate ad esponenti determinati sperimentalmente.

Ordine di Reazione



Se l'equazione cinetica ha la forma canonica:

$$r = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

gli esponenti α e β prendono il nome di:

- $\alpha + \beta$ \equiv ordine di reazione
- α (o β) \equiv ordine di reazione relativo alla specie A (o B)

mentre la somma dei coefficienti stechiometrici prende il nome di:

$$a + b \equiv \text{molecolarità}$$

Ordine di Reazione



➔ Gli ordini di reazione relativi possono assumere valori sia interi che frazionari, sia positivi che negativi.

In particolare se:

$\alpha < 0 \rightarrow A$ Inibitore,

r decresce se [A] aumenta

➔ La molecolarità di una reazione rappresenta virtualmente il numero di molecole totali che prendono parte all'atto reattivo.

E' evidente che processi con elevata molecolarità avverranno in più stadi elementari successivi.

Legge di Azione di Massa



Per le
Reazioni Elementari
vale la

LEGGE
di
GULDBERG e WAAGE
(1864)



La velocità di una reazione chimica in un sistema omogeneo a T costante è proporzionale al prodotto delle concentrazioni dei reagenti elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici

Reazione Elementare



LEGGE
di
GULDBERG e WAAGE



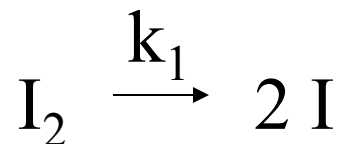
$$r = k[A]^a[B]^b[C]^c \dots$$

Una condizione necessaria, ma non sufficiente, affinché una reazione chimica sia una reazione elementare e che la sua *molecolarità* sia uguale al suo *ordine di reazione*

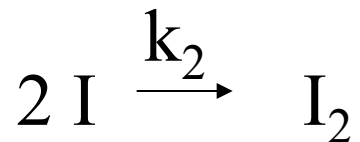
Reazioni elementari e velocità r



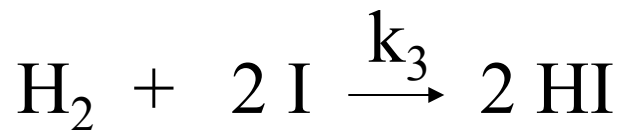
Meccanismo 2



$$r_1 = k_1 [\text{I}_2]$$



$$r_2 = k_2 [\text{I}]^2$$

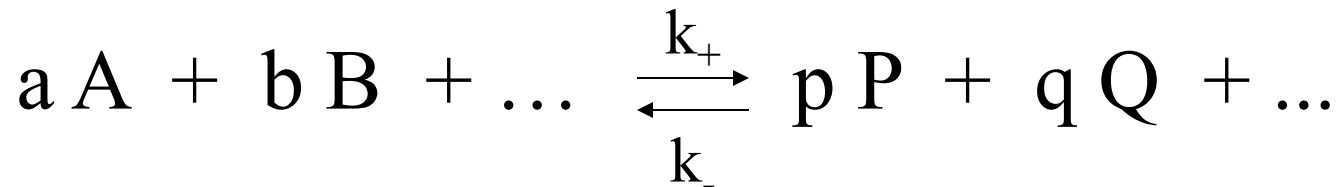


$$r_3 = k_3 [\text{H}_2][\text{I}]^2$$

Legge di Azione di Massa



Data una reazione elementare che trasforma i reagenti A, B,... nei prodotti P, Q, ... esiste sempre la reazione inversa che trasforma i prodotti nei reagenti:



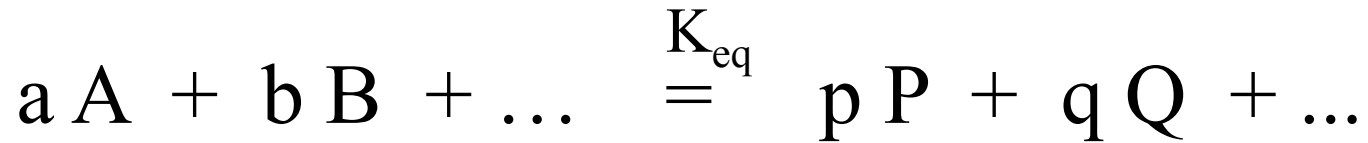
Velocità reazione diretta:

$$r_+ = k_+ [A]^a [B]^b \dots$$

Velocità reazione inversa:

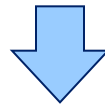
$$r_- = k_- [P]^p [Q]^q \dots$$

Legge di Azione di Massa



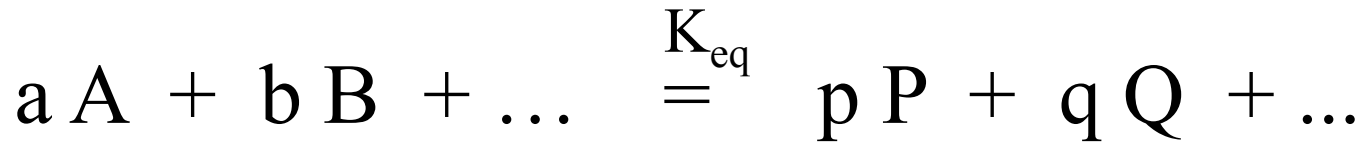
Quando il processo raggiunge l'equilibrio le due velocità di reazione si eguagliano e le concentrazioni dei prodotti e dei reagenti restano costanti nel tempo:

$$r_+ = k_+[A]^a[B]^b\dots = k_-[P]^p[Q]^q\dots = r_-$$



$$K_{eq} = \frac{k_+}{k_-} = \frac{[P]^p [Q]^q \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Legge di Azione di Massa



La costante di equilibrio di un processo elementare è data dal rapporto fra le costanti cinetiche della reazione diretta e di quella inversa, ossia dal rapporto fra le concentrazioni dei prodotti diviso le concentrazioni dei reagenti elevati ai rispettivi coefficienti stechiometrici

$$K_{eq} = \frac{k_+}{k_-} = \frac{[P]^p [Q]^q \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Dipendenza dalla Temperatura



Si osserva sperimentalmente che il valore della costante cinetica di una reazione chimica dipende dalla temperatura. In linea generale si può dire che, per reazioni elementari, la costante cinetica aumenta con la temperatura.

Il primo studio sulla dipendenza della costante cinetica dalla temperatura fu eseguito dal chimico svedese Svante Arrhenius (*Z. physik. Chem* 4, 266, 1889) vincitore del premio Nobel nel 1903



(1859-1927)

L'equazione di Arrhenius



Arrhenius sulla base di numerose osservazioni sperimentali postulò che la dipendenza della costante cinetica dalla temperatura fosse di tipo esponenziale:

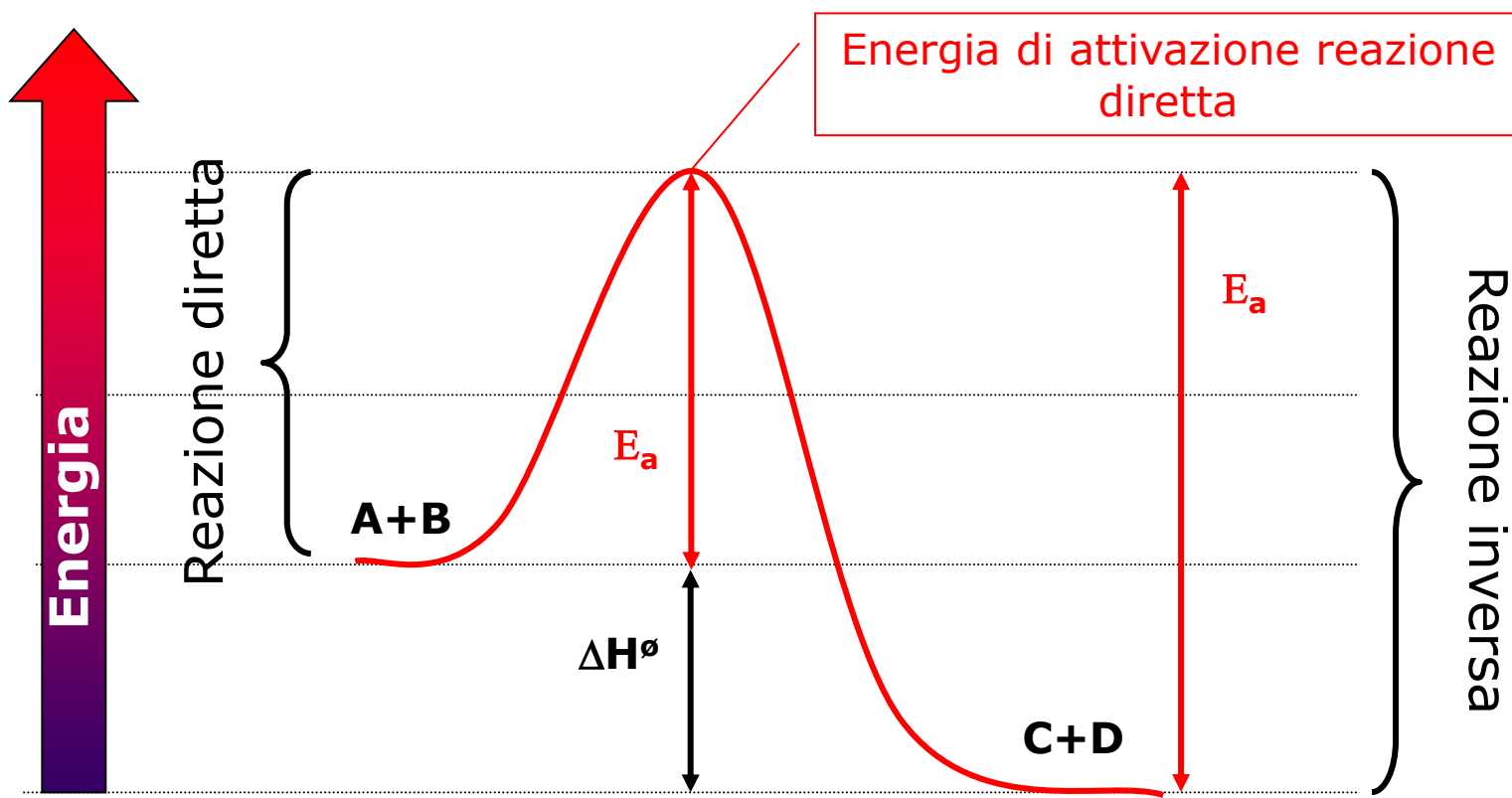
$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

dove:

A = *fattore pre-esponenziale o fattore di frequenza*: numero di urti efficaci nell'unità di tempo.

E_a = *Energia di attivazione*

Affinché la reazione elementare $A+B \rightarrow C+D$ possa aver luogo le molecole dei reagenti A e B devono collidere con un'energia superiore all'energia di attivazione E_a .

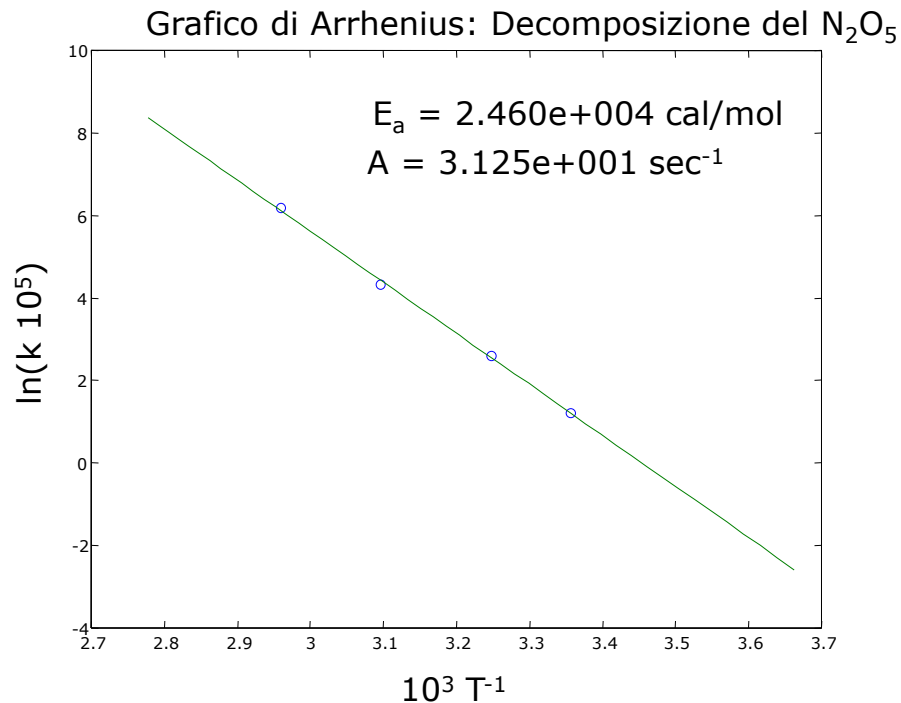


L'equazione di Arrhenius



L'equazione di Arrhenius può essere anche scritta in forma logaritmica:

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



E' quindi possibile determinare sia il *fattore pre-esponenziale* A che l'*Energia di attivazione* E_a effettuando misure di k a valori diversi di temperatura e riportando in grafico contro l'inverso di T .

L'equazione di Arrhenius



Arrhenius ottenne l'equazione che descrive l'andamento della costante cinetica dalla temperatura ipotizzando che come per le costanti di equilibrio fosse valida una relazione del tipo:

Equazione di van't Hoff

$$\left(\frac{\partial \ln K_{\text{eq}}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_P = \frac{E_a}{RT^2}$$

Dalla relazione differenziale si ottiene quindi l'equazione di Arrhenius integrando rispetto a T ed assumendo che l'energia di attivazione non vari con la temperatura.

L'equazione di Arrhenius



Sottolineiamo come l'equazione di Arrhenius sia una legge di natura empirica, ossia basata su numerose osservazioni sperimentali.

Essa deve quindi essere sempre verificata sperimentalmente per la reazione chimica studiata.