

## "CINETICA O VELOCITÀ DELLA REAZIONE CHIMICA"

Non abbiamo mai parlato del tempo che le reazioni impiegano per raggiungere l'equilibrio.

Siamo sicuri che la reazione arriva all'equilibrio, ma nessuna delle grandezze analizzate aveva un se' il tempo.

Tutto dipende dallo STATO INIZIALE e da quello FINALE.

Molti molti dei processi spontanei non si avviano se non con un aiuto dell'uomo.

es legno che brucia.

Cosa abbiamo sbagliato allora?

Deve esistere un meccanismo di avvio che ho già ora ignorato.

Prendiamo un processo spontaneo:



Il C però non brucia senza un impulso iniziale. Solo quando si innescia la rxn (ad es un fiammifero) il processo inizia e procede senza ulteriori interventi dall'esterno.

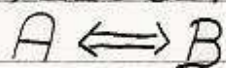
• Si può ipotizzare che la rxn abbiamo bisogno di un apporto iniziale di energia per attivarsi e che poi proseguano grazie all'energia che esse stesse producono nello svolgimento della reazione stessa.

Le rxn devono superare un'energia, una barriera.

inizia (ENERGIA DI SOGLIA) per potersi sviluppare

Quindi dobbiamo valutare ENERGIA DI SOGLIA e TEMPO. I parametri termodinamici ci possono aiutare.

## VELOCITÀ DI REAZ



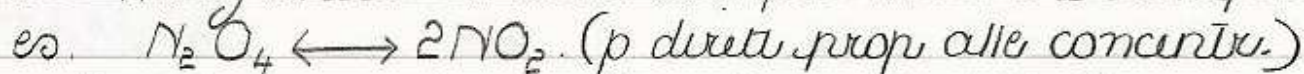
All' inizio del processo si ha una concentrazione di A  $[A_0]$  e della specie  $[B=0]$  che evolveranno nel tempo in funz. del proced. della reaz.

...continuiamo.

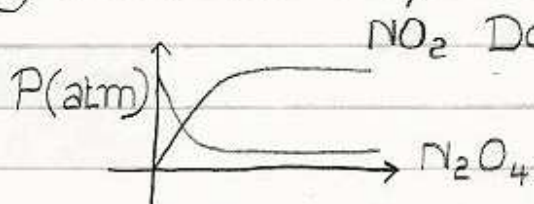
Consideriamo una generica reazione:



All'inizio del processo si avrà una certa quantità di A, ed una quantità uguale a 0 di B. Le 2 concentrazioni, dopo l'impulso che innescava la reazione, nel corso del tempo si modificherà. A sarà sempre meno e B sempre di più.



Seguiamo nel tempo l'andamento delle 2 concentrazioni.



NO<sub>2</sub> Dopo un po', nello stesso

istante, le 2 press non

variano più. Cosa è successo?

Le press raggiunte dalle 2 sostanze sono

$$P_{N_2O_4} = 0,22 \text{ atm}$$

$$P_{NO_2} = 1,56 \text{ atm}$$

Se si considera K, questi sono esattamente quelli che mi aspetta per K (essendo nota per questa reazione)

CONCL: Esiste un metodo sperimentale per calcolare

la costante di equilibrio

$$\text{Imfatti } K = 11,06 \frac{[P(NO_2)]^2}{P(N_2O_4)} = \frac{1,56^2}{0,22}$$

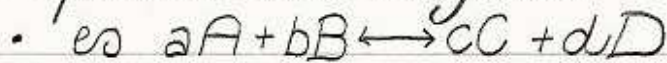
Ora, il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio varia da reazione a reazione.

Occorre quindi determinare uno strumento di indagine che tenga conto del tempo: VELOCITA' DI REAZIONE.

VELOCITA' DI REAZIONE → la variaz di concen:

tra di un reagente in funzione del tempo in cui

questa si verifica.



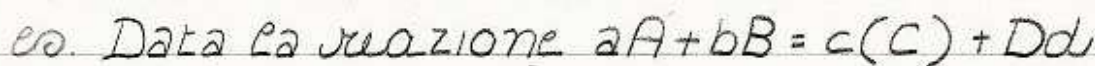
La velocità di reazione (presa il reagente A)

$$v = -\frac{(1/a)\Delta[A]/\Delta t = -(1/b)\Delta[B]/\Delta t}{\left[ \text{perché A diminuisce, ma } v \text{ deve essere positivo} \right]}$$

$$v = +\frac{(1/c)\Delta[C]/\Delta t = (1/d)\Delta[D]/\Delta t$$

P.S ovviamente è una "velocità media di reazione".

In realtà, nella pratica, non si usa questa formula, ma se ne usa un'altra che porta alla VELOCITÀ EMPIRICA DI REAZIONE.



La velocità empirica (per reazione)

$$v = k[A]^x[B]^y$$

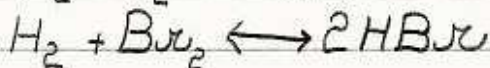
$k$  = costante di velocità o velocità specifica

$x$  e  $y$  = esponenti detti ordini di reazione rispetto ad A e B

$x+y$  = ordini di reazione (fin'ora nessuna supera a 3)

$x, y \in \mathbb{R}$

Vediamo nella pratica:



$$v = k[H_2][I_2] \rightarrow 2^\circ \text{ ordine}$$

$$v = k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}} \rightarrow \frac{3}{2} \text{ di ordine}$$

Stessa stechiometria,  $2^\circ$  ma velocità empirica differente

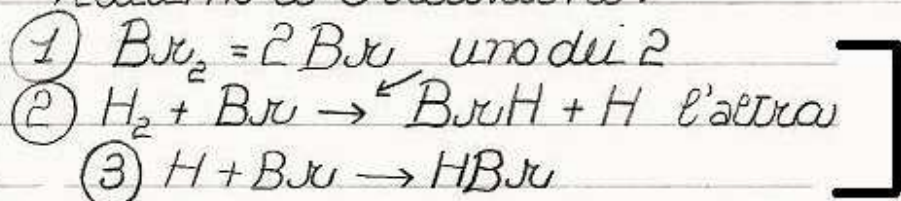
Deve esistere qualche diff che non riesco a vedere.

Fin'ora abbiamo visto solo fenomeni a livello macroscopico.

Se c'è differenza nella velocità si devono avere differenze nel meccanismo di svolgimento.

Infatti la reazione che porta alla produzione di HBr si sviluppa seguendo un meccanismo che prevede tre reazioni dipendenti, mentre con lo iodio la reazione è immediata.

Vediamo le 3 reazioni:



Vediamo che nel corso della reazione i reagenti sono scomparsi ed i prodotti si sono formati.

È come un sistema di montaggio.

Il ritmo lo dà il PASSAGGIO PIU' LENTO (in questo caso il 2°)

CONCL: La velocità è legata alla stechiometria del passaggio più lento.

Anziché  $k[\text{H}][\text{Br}] \text{ Br}$  una natura non c'è

$$k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}$$

La velocità empirica è quindi importante perché ci permette anche di capire il meccanismo delle reazioni. Tale meccanismo è valutabile a livello macroscopico solo da un punto di vista quantitativo.

La teoria che descrive tali meccanismi è la TEORIA COLLISIONALE.