

# LA VELOCITA' DELLE REAZIONI

Classe 3°  
Anna Onofri

- Tra le reazioni spontanee che avvengono in natura alcune avvengono MOLTO VELOCEMENTE, altre PIU' LENTAMENTE altre richiedono TEMPI LUNGHISSIMI

esplosione



combustione



Formazione ruggine



# La velocità di una reazione è la variazione della concentrazione dei reagenti o dei prodotti nel tempo

---

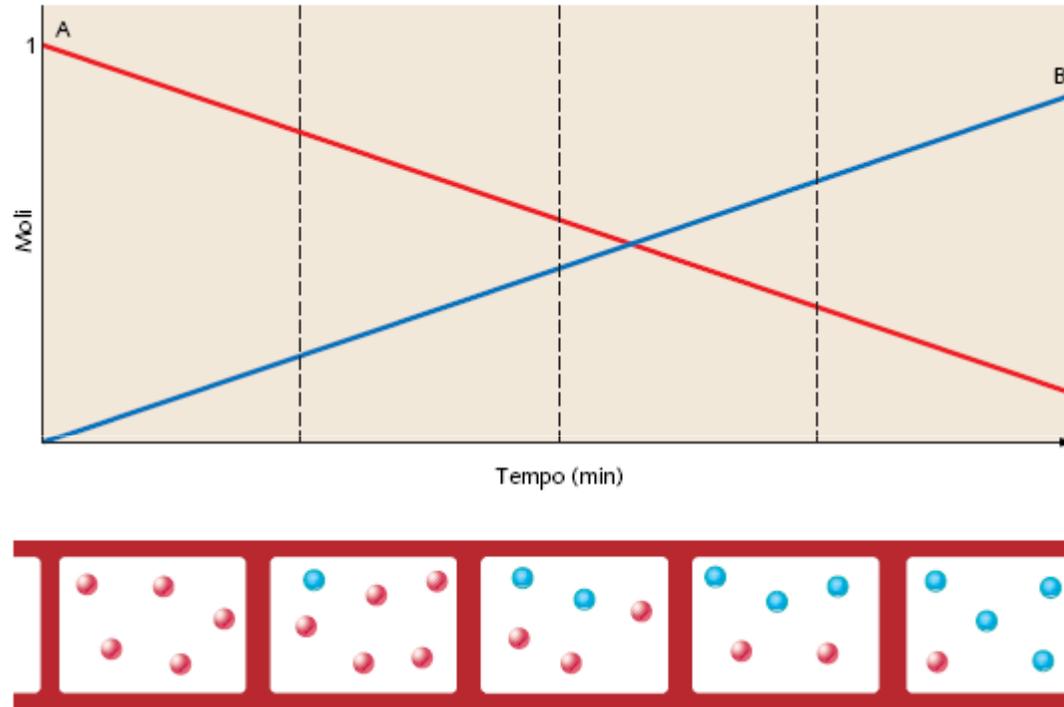
La **velocità di reazione** è la velocità con cui i suoi reagenti scompaiono e i suoi prodotti si formano.

Lo studio della velocità di una reazione fornisce informazioni dettagliate sul *modo* con cui i reagenti si trasformano nei prodotti.

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

# LA VELOCITÀ DI UNA REAZIONE È LA VARIAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DEI REAGENTI O DEI PRODOTTI NEL TEMPO

---



Progresso della reazione  $A \rightarrow B$ . Il numero delle molecole A (in rosso) diminuisce nel tempo mentre le molecole B (in blu) aumentano. Tanto più è ripida la curva della concentrazione rispetto al tempo, quanto più è veloce la reazione. La pellicola mostra il numero di molecole A e B col passare del tempo.

# I cinque fattori che influenzano la velocità di reazione

---

Vi sono fondamentalmente cinque fattori che influenzano la **velocità di una reazione**:

1. Natura chimica dei reagenti.
2. Capacità dei reagenti di venire a contatto reciproco.
3. Concentrazione dei reagenti.
4. Temperatura.
5. Presenza di sostanze, chiamate *catalizzatori*, in grado di accelerare la reazione.

# Natura chimica dei reagenti

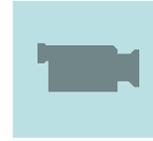
Nel corso delle reazioni si rompono alcuni legami e se ne formano altri

- Le differenti velocità di reazione dipendono dagli stessi reagenti.
- Alcune reazioni sono per natura abbastanza veloci mentre altre sono più lente.
- Per esempio il sodio cede facilmente elettroni e reagisce perciò rapidamente con l'acqua e il potassio cede elettroni ancor più facilmente del sodio e la sua reazione con l'acqua è esplosiva.



## Reazione del Potassio con Acqua

- Il **Potassio** è un metallo bianco-argenteo, lucente, molle, leggero. Con l'ossigeno dell'aria reagisce formando l'ossido, mentre a contatto con l'acqua reagisce violentemente trasformandosi nell'idrossido KOH e sviluppando Idrogeno
- $2 K + 2 H_2O \rightarrow 2 KOH + H_2 + \text{calore}$
- Il calore svolto è tale da far infiammare l'Idrogeno. Per queste sue proprietà il Potassio metallico viene conservato sotto petrolio, in modo da isolarlo dal contatto con l'umidità e l'ossigeno dell'atmosfera.



# Capacità dei reagenti di venire a contatto

Le particelle (atomi, ioni o molecole) devono entrare in contatto reciproco affinché la reazione avvenga.

In una **reazione omogenea** tutti i reagenti si trovano nella stessa fase. Per esempio entrambi i reagenti sono nella fase gassosa.

BENZINA LIQUIDA            BRUCIA

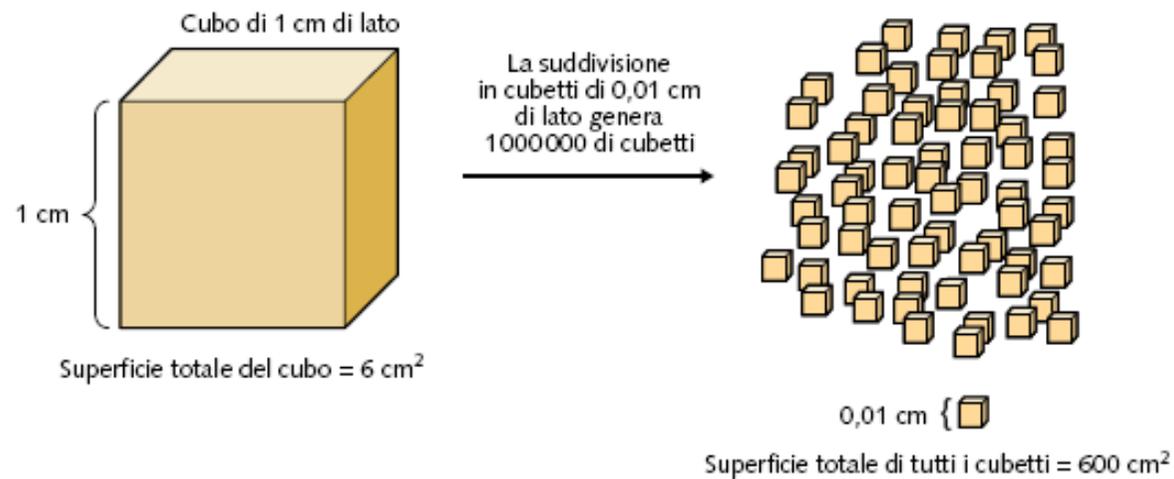
VAPORI BENZINA            ESPLOSIONE

In una **reazione eterogenea** i reagenti si trovano in fasi diverse. Per esempio quando uno è un gas e l'altro è un liquido o un solido

In una **reazione eterogenea**, i reagenti vengono a contatto solo all'interfaccia fra le due fasi.

*È l'estensione della superficie all'interfaccia che determina la velocità della reazione.*

Quando un solido viene finemente suddiviso in pezzi più piccoli, la superficie totale di tutti i pezzi diventa molto estesa.



Questo è il motivo per cui in ambienti dove sono presenti forti concentrazioni di materiali polverulenti potenzialmente infiammabili in sospensione nell'aria, come nei depositi di cereali o negli antichi cotonifici, si verificano o si sono verificate talvolta delle esplosioni: la combustione di questi materiali finemente frammentati è infatti rapidissima.



Un altro modo per aumentare la frammentazione di alcuni reagenti solidi è di portarli in soluzione. È noto infatti che le reazioni che avvengono in soluzione sono generalmente molto rapide.

*31/10/2011: Una forte esplosione, nel Kansas che è stata riscontrata a oltre 3 miglia di distanza dal punto d'origine, ha causato la morte di 3 persone e 3 dispersi. nella compagnia di grano Bartlett. Pare che il grano immagazzinato è stato in grado di generare gas tossici che hanno causato l'esplosione.*

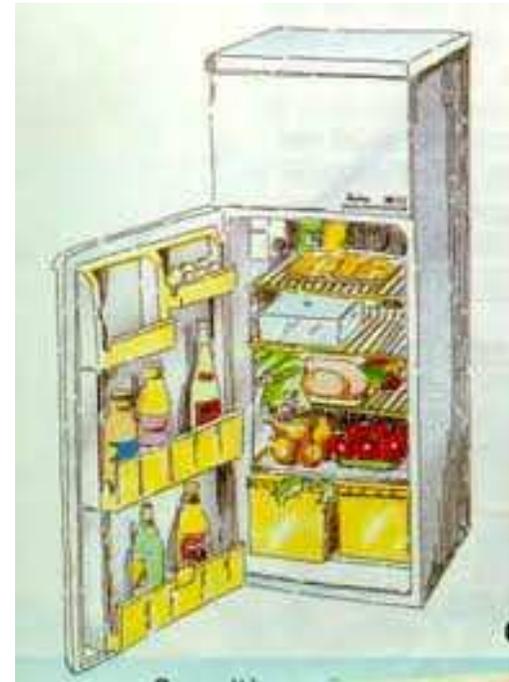
## Concentrazione dei reagenti

La **velocità**, sia delle reazioni omogenee sia di quelle eterogenee, è influenzata dalla concentrazione dei reagenti. Per esempio, il legno brucia in modo particolarmente rapido in ossigeno puro.



## Temperatura

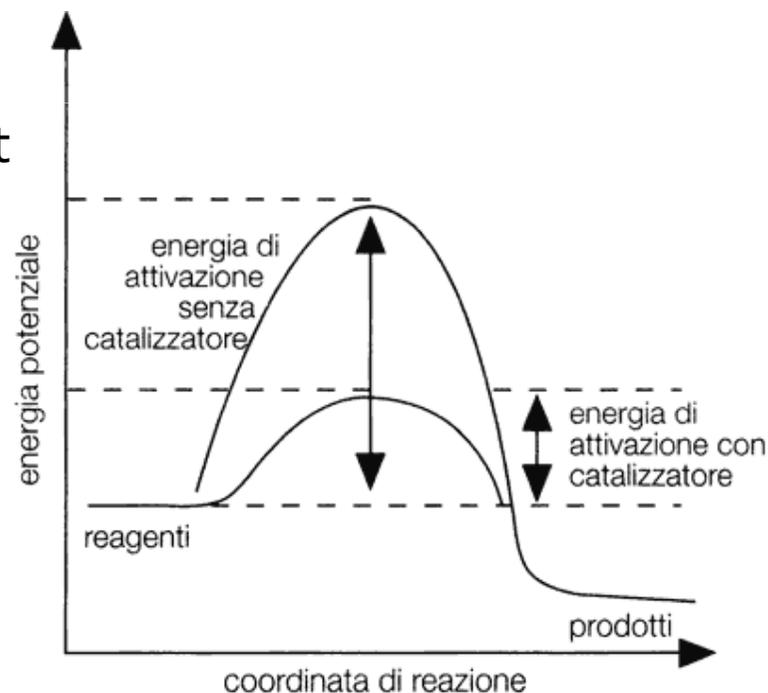
- Quasi tutte le reazioni chimiche avvengono tanto più rapidamente quanto più alta è la **temperatura**.
- Creature a sangue freddo, come insetti o serpenti, diventano più lenti a basse temperature perché la velocità delle reazioni chimiche che avvengono nel loro organismo diminuisce.



## Presenza di catalizzatori

Alcune sostanze, denominate **catalizzatori** dal chimico svedese Berzelius, hanno la caratteristica di accelerare le reazioni apparentemente senza prendere parte ad esse. Il catalizzatore esplica la sua azione combinandosi con i reagenti per cui la reazione procede attraverso una successione di stati intermedi, con relativa formazione di complessi attivati che richiedono un'energia di attivazione minore a quella della reazione non catalizzata.

Gli **enzimi** che dirigono le reazioni chimiche nel nostro organismo sono tutti catalizzatori.



# La velocità di reazione è misurata osservando le variazioni di concentrazione nel tempo

**Velocità**: grandezza fisica che misura le variazioni di una grandezza fisica, fratto il tempo in cui essa si realizza

Nel corso di una reazione chimica i reagenti si trasformano in prodotti: la quantità dei primi quindi diminuisce, mentre quella dei secondi aumenta

La velocità di una reazione chimica indica il numero delle moli di reagente consumato, oppure il numero delle moli di prodotto formato, nell'unità di tempo.



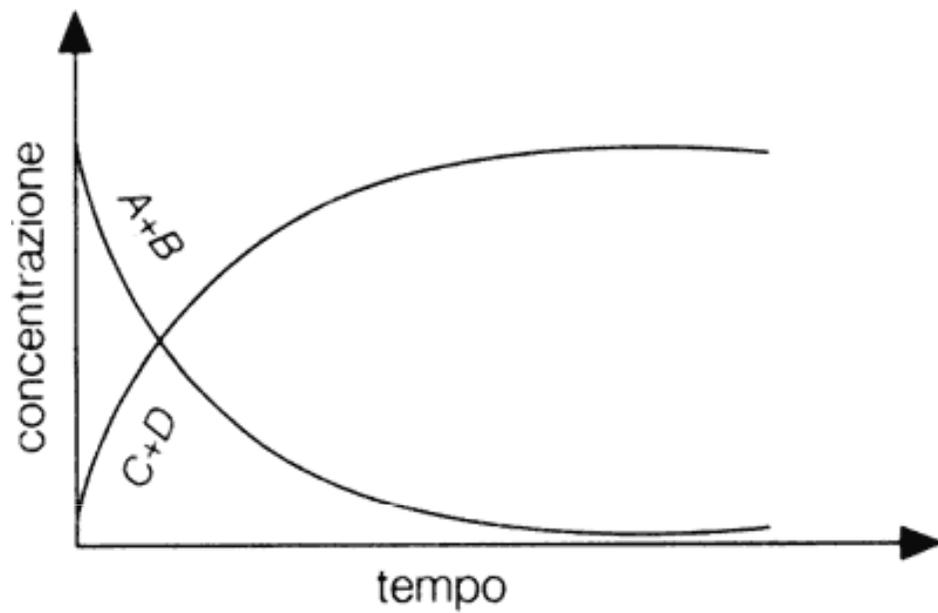
Uno dei modi con cui possiamo rappresentare la velocità di reazione è di considerare una specie presente nell'equazione chimica, descrivendo la *variazione della sua concentrazione nel tempo*.

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

L'unità di concentrazione è in genere la **molarità** (mol/l) mentre l'unità di tempo è il secondo (s).

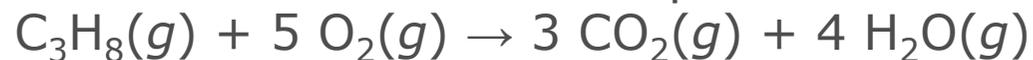
L'unità per la velocità di reazione è spesso:

$$\frac{\text{mol/l}}{\text{s}} \quad \text{o} \quad \text{mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Man mano che la reazione procede la concentrazione dei reagenti diminuisce mentre quella dei prodotti aumenta

Le *grandezze relative delle velocità* stanno fra loro negli stessi rapporti indicati dai coefficienti dell'equazione bilanciata



Per ciascuna mole di  $\text{C}_3\text{H}_8$  bruciata per unità di tempo:

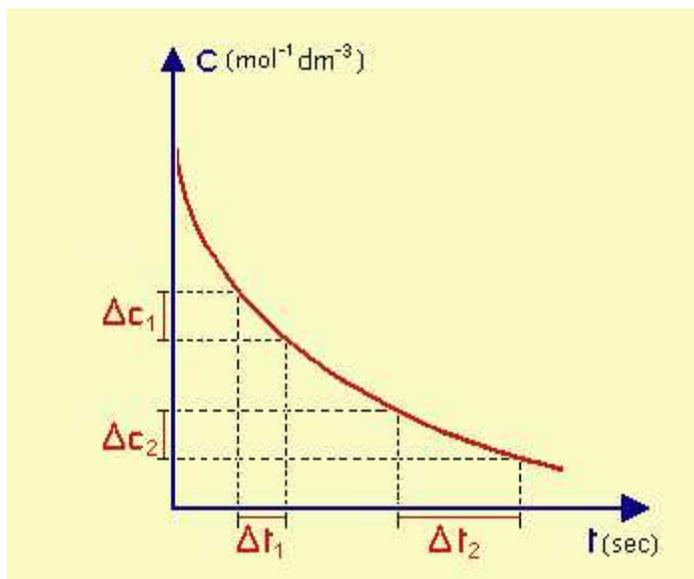
- l'ossigeno *deve* reagire cinque volte più velocemente
- l'acqua *deve* formarsi quattro volte più velocemente
- l'anidride carbonica *deve* formarsi tre volte più velocemente

Poiché le *velocità di reazione di reagenti* e prodotti sono collegate fra loro, non ha importanza quale specie scegliere per misurare la variazione di concentrazione nel tempo.

La velocità di reazione non è in genere costante per tutto il decorso della reazione.

All'inizio è più elevata poi diminuisce (funzione della concentrazione dei reagenti)

La velocità dipende infatti dalla concentrazione dei reagenti, che cambia con l'avanzamento della reazione.



La velocità in un particolare momento viene definita **velocità istantanea**.

Questa può essere determinata dalla pendenza (o tangente) della curva nell'istante di tempo desiderato.

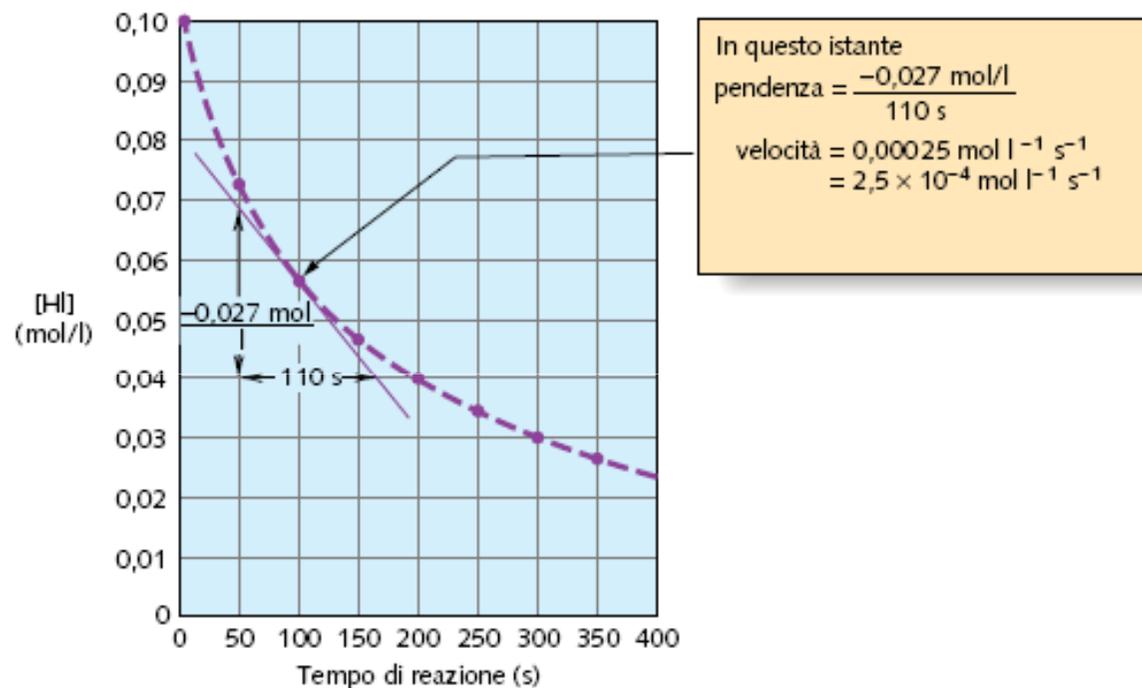


Grafico della variazione di concentrazione di HI in funzione del tempo per la reazione  $2\text{HI}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ .

La pendenza della curva è negativa perché stiamo misurando la *scomparsa* di HI.

# Le teorie sulla velocità di reazione spiegano le leggi sperimentali della velocità in termini di urti molecolari

Uno dei modelli più semplici sulla velocità di reazione è chiamato **teoria degli urti**.

Secondo la teoria degli urti la velocità di una reazione è proporzionale al numero di urti efficaci per secondo fra le molecole dei reagenti.

Un **urto efficace** è quello che porta effettivamente alla formazione delle molecole dei prodotti.

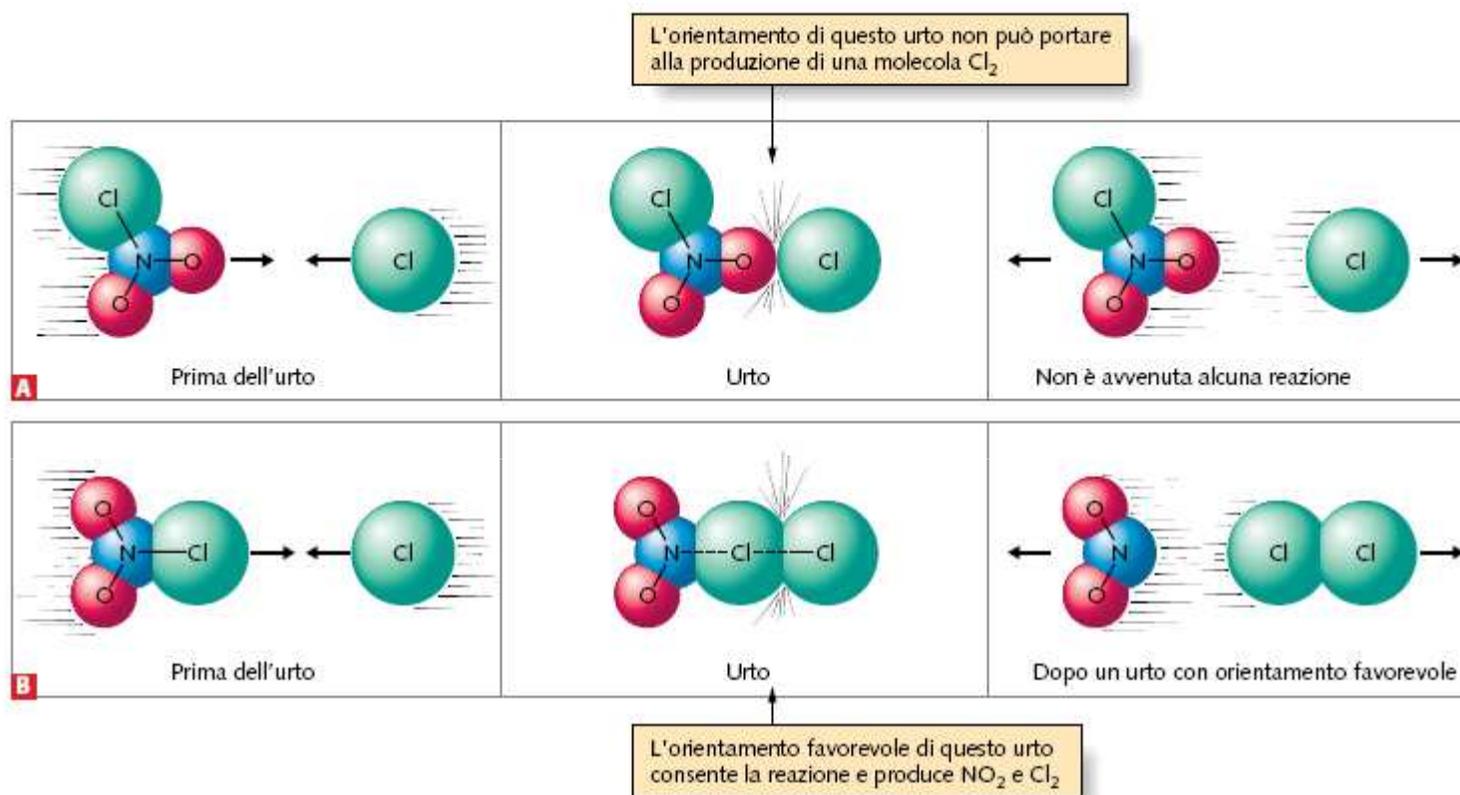
All'aumentare della concentrazione aumenta il numero degli urti complessivi, compresi quelli efficaci.

Non tutti gli **urti** che avvengono fra le molecole dei reagenti portano effettivamente a una trasformazione chimica.

Soltanto una piccola percentuale delle **collisioni** avviene con sufficiente energia da portare alla formazione dei prodotti.

Nella maggior parte dei casi, quando due **reagenti** collidono la reazione può avvenire solo a condizione che le loro molecole siano *orientate correttamente*.

## 15 • LE TEORIE SULLA VELOCITÀ DI REAZIONE SPIEGANO LE LEGGI SPERIMENTALI DELLA VELOCITÀ IN TERMINI DI URTI MOLECOLARI



Lo stadio chiave nella decomposizione di  $\text{NO}_2\text{Cl}$  a  $\text{NO}_2$  e  $\text{Cl}_2$  è l'urto di un atomo  $\text{Cl}$  con una molecola  $\text{NO}_2\text{Cl}$ . A) Urto con orientamento sfavorevole. B) Urto con orientamento favorevole.

## 15 • LE TEORIE SULLA VELOCITÀ DI REAZIONE SPIEGANO LE LEGGI SPERIMENTALI DELLA VELOCITÀ IN TERMINI DI URTI MOLECOLARI

---

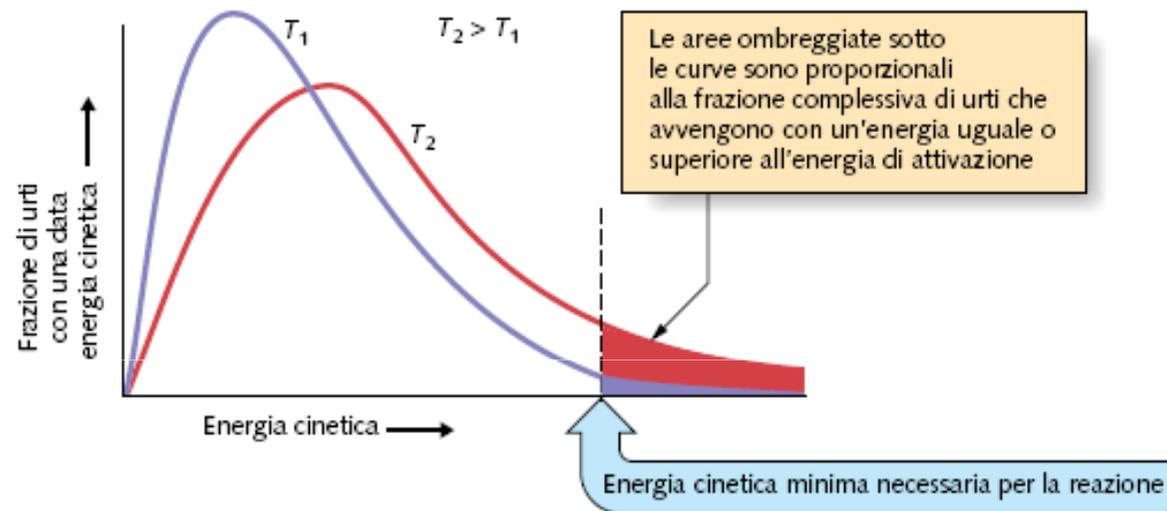
L'energia cinetica molecolare minima, che devono possedere le particelle che entrano in contatto, è chiamata **energia di attivazione,  $E_a$**

In un **urto efficace**, l'energia di attivazione si converte in energia potenziale non appena le particelle entrano in contatto e i loro legami chimici si riorganizzano in quelli dei prodotti.

Nella maggior parte delle reazioni, l'energia di attivazione è piuttosto elevata e soltanto una piccola frazione di molecole che si urtano con orientazione favorevole la possiede.

All'aumentare della temperatura aumenta l'**energia cinetica media** posseduta dalle particelle dei reagenti

## 15 • LE TEORIE SULLA VELOCITÀ DI REAZIONE SPIEGANO LE LEGGI SPERIMENTALI DELLA VELOCITÀ IN TERMINI DI URTI MOLECOLARI



Distribuzione dell'energia cinetica in una miscela di reazione a due temperature diverse. Le aree ombreggiate rappresentano le somma di tutte le frazioni di urti complessivi che hanno energia uguale o maggiore dell'energia di attivazione. Tale somma, detta frazione reagente, è molto più grande alla temperatura più alta.

## 15 • LE TEORIE SULLA VELOCITÀ DI REAZIONE SPIEGANO LE LEGGI SPERIMENTALI DELLA VELOCITÀ IN TERMINI DI URTI MOLECOLARI

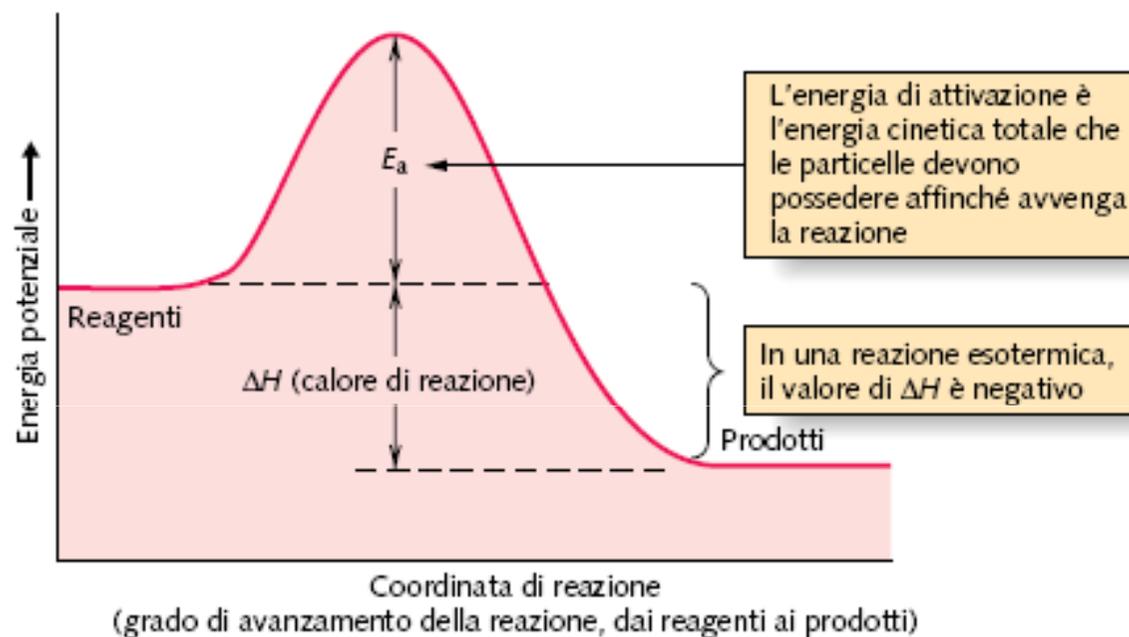
---

La **teoria dello stato di transizione** spiega cosa accade quando le molecole dei reagenti urtano fra loro.

La relazione fra l'energia di attivazione e l'energia potenziale complessiva dei reagenti può essere espressa graficamente con un *diagramma dell'energia potenziale*:

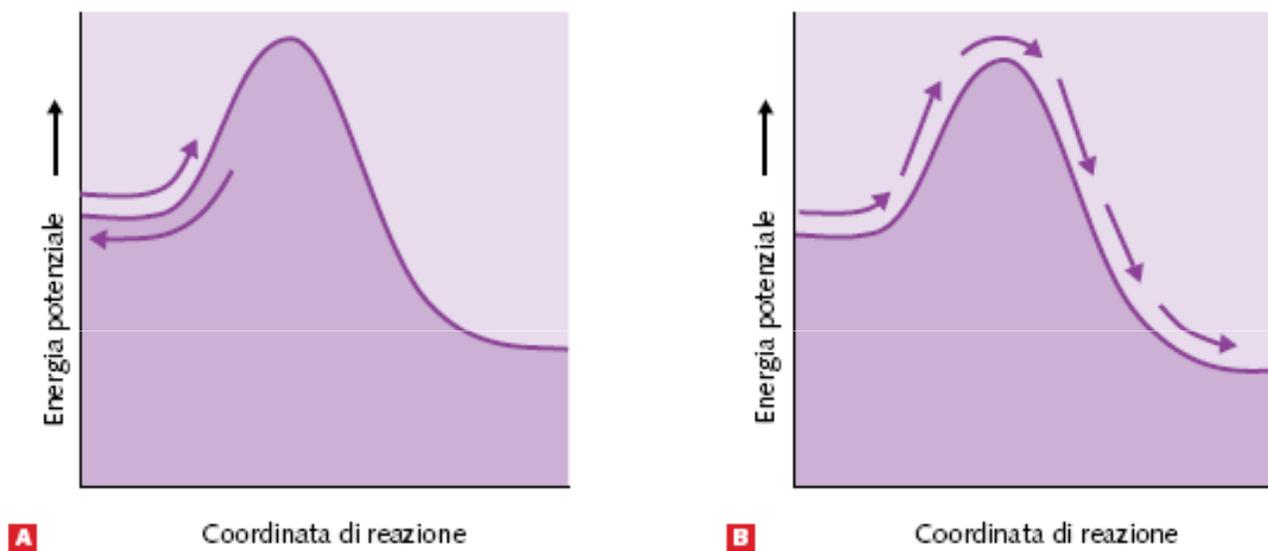
- l'asse verticale rappresenta le variazioni di energia *potenziale* durante la reazione
- l'asse orizzontale, detto **coordinata di reazione**, rappresenta il grado di progressione della reazione

## 15 • LE TEORIE SULLA VELOCITÀ DI REAZIONE SPIEGANO LE LEGGI SPERIMENTALI DELLA VELOCITÀ IN TERMINI DI URTI MOLECOLARI



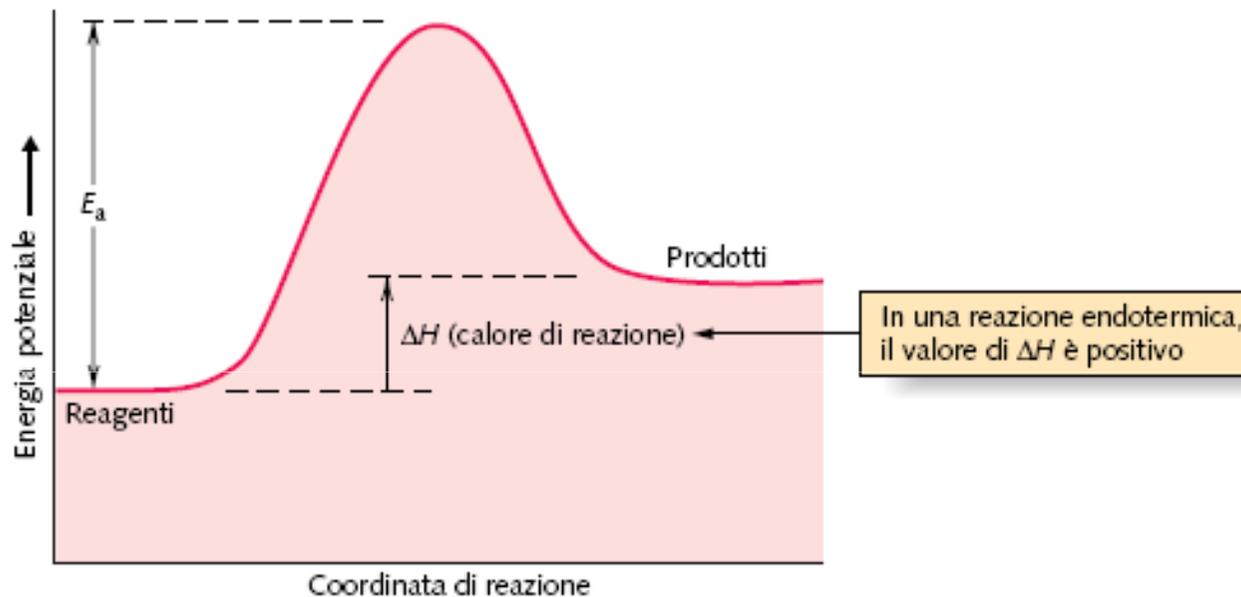
### Diagramma dell'energia potenziale di una reazione esotermica

## 15 • LE TEORIE SULLA VELOCITÀ DI REAZIONE SPIEGANO LE LEGGI SPERIMENTALI DELLA VELOCITÀ IN TERMINI DI URTI MOLECOLARI



Differenza fra un urto efficace e uno improduttivo non efficace  
A) Urto non efficace: le molecole non si modificano dopo l'urto.  
B) Urto efficace: viene superata la barriera energetica di attivazione e si formano i prodotti.

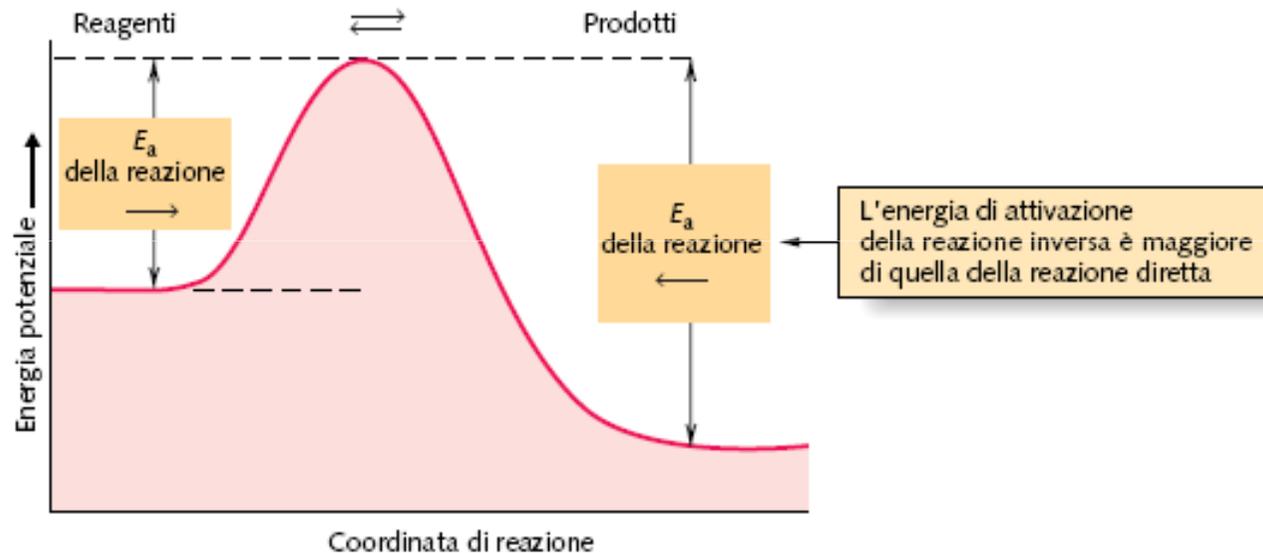
## 15 • LE TEORIE SULLA VELOCITÀ DI REAZIONE SPIEGANO LE LEGGI SPERIMENTALI DELLA VELOCITÀ IN TERMINI DI URTI MOLECOLARI



**Diagramma dell'energia potenziale di una reazione endotermica**

## 15 • LE TEORIE SULLA VELOCITÀ DI REAZIONE SPIEGANO LE LEGGI SPERIMENTALI DELLA VELOCITÀ IN TERMINI DI URTI MOLECOLARI

L'energia di attivazione delle reazioni diretta e inversa sono differenti



Barriera energetica di attivazione per le reazioni diretta e inversa

## 15 • LE TEORIE SULLA VELOCITÀ DI REAZIONE SPIEGANO LE LEGGI SPERIMENTALI DELLA VELOCITÀ IN TERMINI DI URTI MOLECOLARI

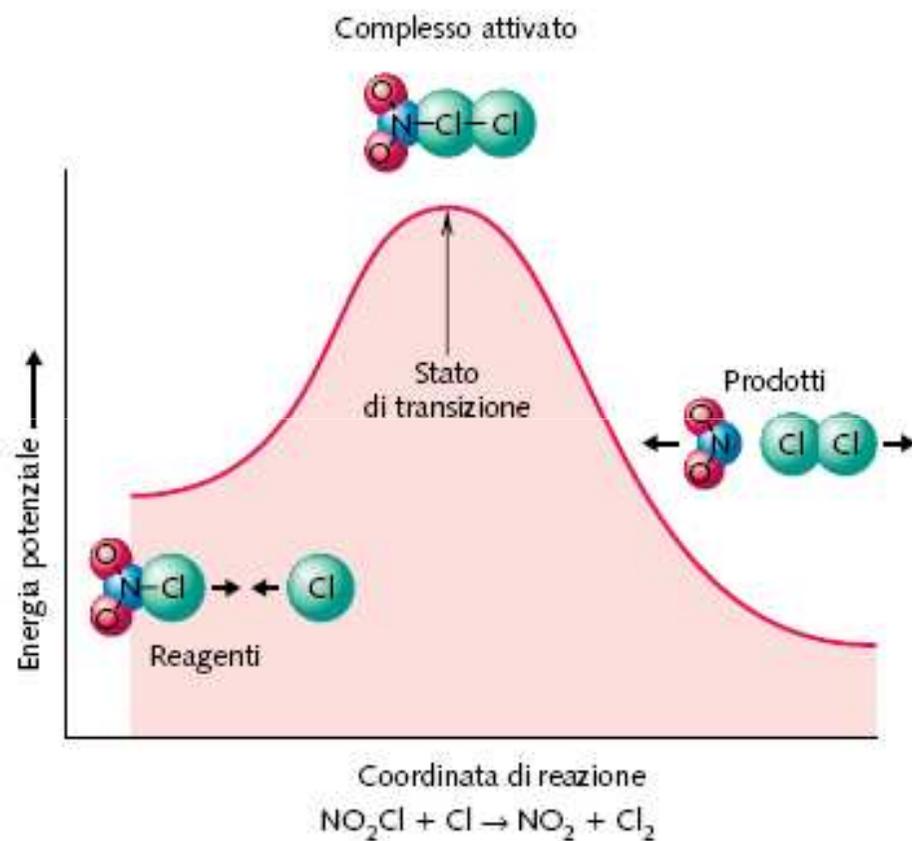
---

Il breve momento della reazione in cui i legami dei reagenti sono parzialmente rotti e i nuovi legami sono parzialmente formati si chiama **stato di transizione**.

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

La specie che esiste transitoriamente in questo istante prende il nome di **complesso attivato**.

**15 • LE TEORIE SULLA VELOCITÀ DI REAZIONE SPIEGANO LE LEGGI SPERIMENTALI DELLA VELOCITÀ IN TERMINI DI URTI MOLECOLARI**



Formazione del complesso attivato nella reazione fra  $\text{NO}_2\text{Cl}$  e  $\text{Cl}$   
 $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}_2$

## 15.7 Le leggi sperimentali della velocità possono confermare o invalidare un meccanismo di reazione

La reazione complessiva è il risultato di una serie di reazioni più semplici, dette reazioni elementari.

Una **reazione elementare** è una reazione la cui legge della velocità *può* essere scritta a partire dalla sua equazione chimica.

L'insieme delle reazioni elementari costituisce il **meccanismo** di reazione.

Le singole reazioni elementari in realtà non sono osservabili, mentre possiamo osservare la *reazione complessiva*.

## 15 • LE LEGGI SPERIMENTALI DELLA VELOCITÀ POSSONO CONFERMARE O INVALIDARE UN MECCANISMO DI REAZIONE

---

La legge della velocità complessiva che si ottiene dal meccanismo proposto *deve* corrispondere alla legge della velocità osservata sperimentalmente per la reazione complessiva.

Un'altra prova importante nella verifica di un meccanismo proposto è che *la somma delle reazioni elementari corrisponda alla reazione complessiva*.

Nei meccanismi a più stadi, uno degli stadi è in genere molto più lento degli altri.

Lo stadio più lento di un meccanismo viene chiamato **stadio cineticamente determinante o stadio cineticamente limitante**.

## 15 • LE LEGGI SPERIMENTALI DELLA VELOCITÀ POSSONO CONFERMARE O INVALIDARE UN MECCANISMO DI REAZIONE

---

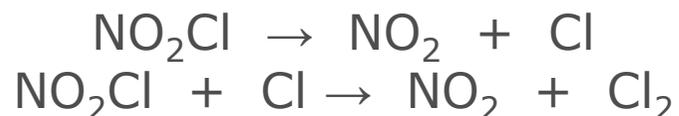
Consideriamo la reazione gassosa:



Sperimentalmente si osserva che la legge della velocità è:

$$\text{velocità} = k [\text{NO}_2\text{Cl}]$$

Il vero meccanismo della reazione è rappresentato dalla sequenza di due reazioni elementari:



Quando le due reazioni vengono sommate, l'intermedio Cl si cancella e si ottiene l'equazione complessiva.

## 15 • LE LEGGI SPERIMENTALI DELLA VELOCITÀ POSSONO CONFERMARE O INVALIDARE UN MECCANISMO DI REAZIONE

---

La **prima reazione** è lo stadio *più lento* e dunque lo stadio cineticamente determinante.

Poiché lo **stadio limitante** è una reazione elementare possiamo determinare la sua legge della velocità dai coefficienti dei suoi reagenti:

$$\text{velocità} = k [\text{NO}_2\text{Cl}]$$

La **legge della velocità** prevista dal meccanismo a due stadi coincide con la legge della velocità misurata sperimentalmente.

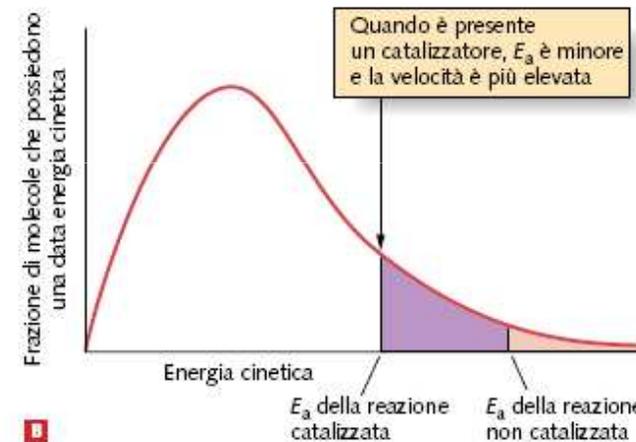
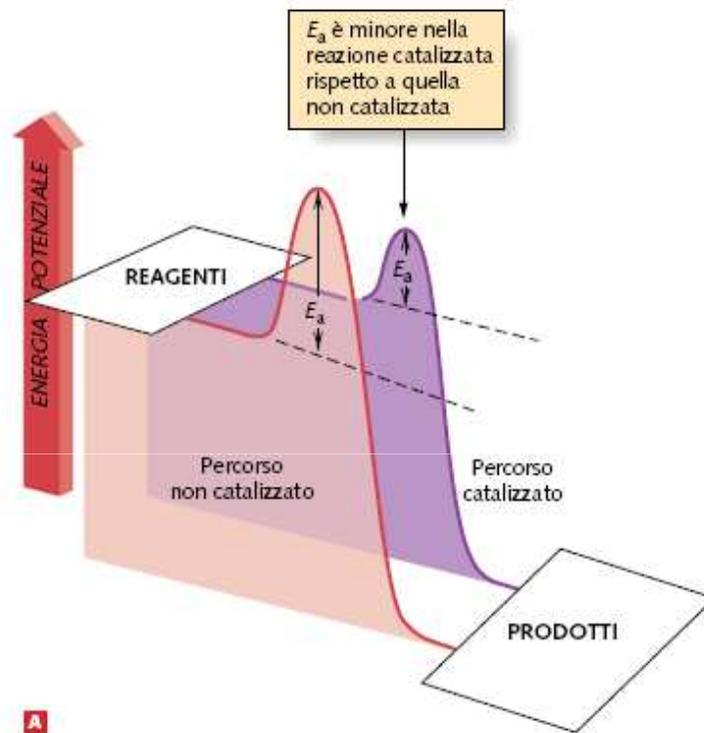
## 15.8 I catalizzatori variano le velocità di reazione generando nuovi percorsi fra i reagenti e i prodotti

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

- i *catalizzatori positivi* accelerano la reazione
- i *catalizzatori negativi*, più noti come *inibitori*, rallentano la reazione

Il catalizzatore dà la possibilità che si realizzi un nuovo percorso che porta ai prodotti, caratterizzato da uno stadio cineticamente determinante con una minor energia di attivazione rispetto a quello della reazione non catalizzata.

## 15 • I CATALIZZATORI VARIANO LE VELOCITÀ DI REAZIONE GENERANDO NUOVI PERCORSI FRA I REAGENTI E I PRODOTTI



A) Il catalizzatore rende disponibile un percorso alternativo a bassa energia per passare dai reagenti ai prodotti. B) Quando è disponibile il percorso catalizzato, il numero di molecole che possiedono un'energia sufficiente per reagire è più grande.

## 15 • I CATALIZZATORI VARIANO LE VELOCITÀ DI REAZIONE GENERANDO NUOVI PERCORSI FRA I REAGENTI E I PRODOTTI

---

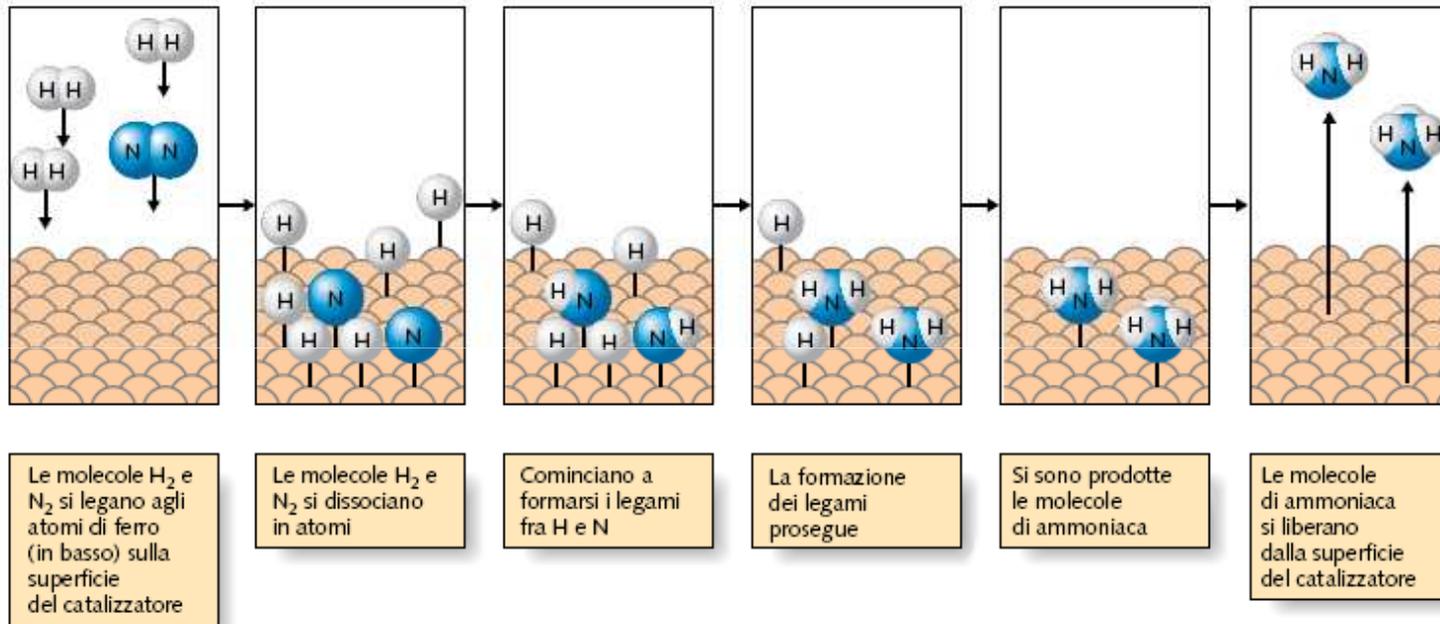
I catalizzatori possono essere divisi in due gruppi:

- **catalizzatori omogenei**, che si trovano nella stessa fase dei reagenti
- **catalizzatori eterogenei**, che esistono in una fase separata

Un catalizzatore eterogeneo è generalmente un solido che funziona promuovendo la reazione sulla sua superficie.

## 15 • I CATALIZZATORI VARIANO LE VELOCITÀ DI REAZIONE GENERANDO NUOVI PERCORSI FRA I REAGENTI E I PRODOTTI

### Il processo Haber



Formazione catalizzata di molecole di ammoniaca da azoto e idrogeno sulla superficie di un catalizzatore.