

# Cinetica Chimica

*Studio della velocità delle reazioni chimiche e dei fattori che la influenzano*

**Esempio.**



Termodinamica:  $\Delta G^\circ < 0$

*La reazione è spontanea*

Cinetica: *velocità*  $\approx 0$

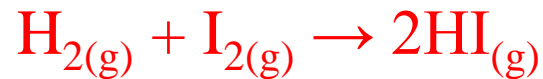
*La reazione avviene in un tempo infinito*

Le reazioni di salificazione (acido + base) o di precipitazione di sali poco solubili sono molto veloci (istantanei), altre reazioni come la formazione della ruggine nel ferro richiedono tempi lunghi (giorni, mesi, anni).

Di grande importanza è il *meccanismo di reazione*: sequenza di stati elementari attraverso cui passa il sistema durante l'intero processo



Invece per la reazione:



è completamente diverso.

**Le reazioni vengono generalmente classificati in:**

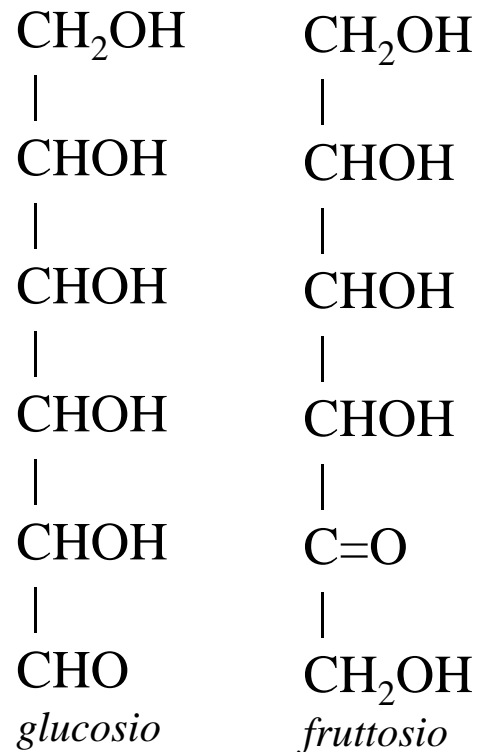
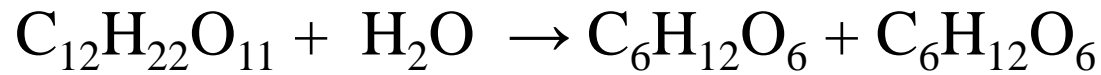
***Omogenee*** (reagenti e prodotti costituiscono un'unica fase)

***Eterogenee*** (reagenti e prodotti costituiscono più fasi)

La velocità di una reazione viene definita come l'aumento (la diminuzione) della *concentrazione molare* di uno dei prodotti (reagenti) nell'unità di tempo.

*reazione di idrolisi*

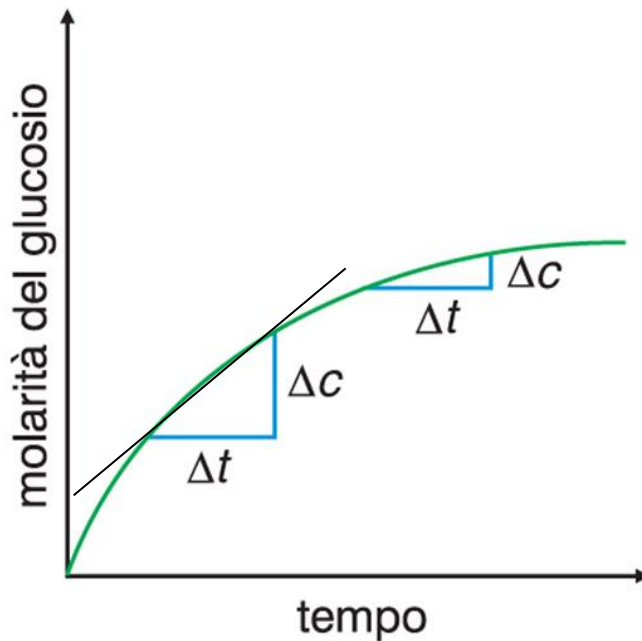
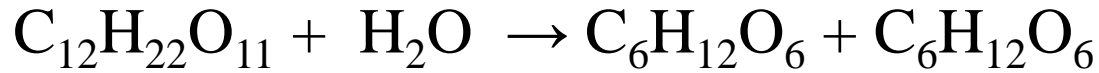
saccarosio + acqua  $\rightarrow$  glucosio + fruttosio



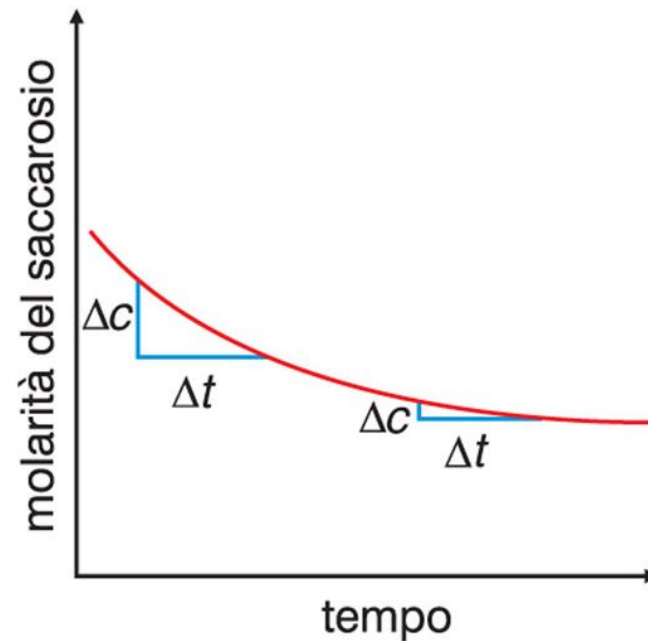
La **velocità** di una reazione viene definita come l'aumento (la diminuzione) della *concentrazione molare* di uno dei prodotti (reagenti) nell'unità di tempo.

*reazione di idrolisi*

saccarosio + acqua  $\rightarrow$  glucosio + fruttosio



(a)



(b)

$$v = \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right|$$

Questa con una variazione finita ( $\Delta t$ ) del tempo mi da un valore medio della velocità

Per ottenere un valore per ogni istante bisogna considerare una variazione infinitesima del tempo ( $dt$ )

$$v = \frac{dc}{dt}$$

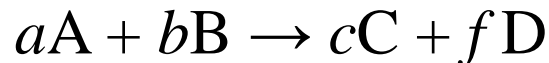
$dc$  = aumento concentrazione prodotti in  $dt$

$$v = -\frac{dc}{dt}$$

$dc$  = diminuzione concentrazione reagenti in  $dt$

**$v$  rappresenta la pendenza della retta tangente alla curva.**

Per una reazione generica



Si preferisce definire la velocità come:

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{f} \cdot \frac{dc_D}{dt}$$



$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[NO_2]}{dt} = 2 \cdot \frac{d[O_2]}{dt}$$

Le unità di misura della velocità di reazione sono quindi  $mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$

La velocità di reazione dipende da diversi fattori:

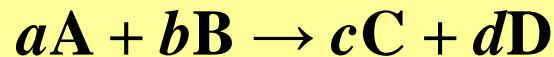
- a) la concentrazione dei reagenti;
- b) l'azione di radiazioni;
- c) la temperatura;
- d) la presenza di catalizzatori.

# Influenza della concentrazione dei reagenti

La relazione  $v(c_A, c_B, ..)$ , a  $T = \text{cost.}$ , viene determinata solo sperimentalmente.

Viene chiamata *equazione cinetica o equazione di velocità o legge cinetica*.

Per la reazione generica



normalmente si trova che la velocità ( $\text{mol litri}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) a  $T = \text{cost.}$  ha una espressione del tipo:

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \quad \left[ k = \text{costante di velocità, o anche velocità specifica} \right]$$

gli esponenti  $\alpha$  e  $\beta$  sono determinati sperimentalmente **e non corrispondono** ai coefficienti stechiometrici  $a$  e  $b$ .

$\alpha$  e  $\beta$  determinano l'*ordine della reazione*

La reazione è di *ordine*:

- $\alpha$  in A
- $\beta$  in B
- $(\alpha + \beta)$  complessiva

Reazioni	Equazioni cinetiche	Ordine complessivo di reazione
$2\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	$v = k$	0
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$	1
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$	1
$\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{HCl}]$	2
$\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]$	2
$2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$	2
$2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$	3
$2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$	3

La maggior parte delle reazioni è di ordine 1 e 2, rare di ordine superiore.

L'ordine può essere *non intero* o anche *zero*



# Reazioni del *primo ordine*

$$\text{In questo caso } v = k \cdot c \longrightarrow v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c \longrightarrow \frac{dc}{c} = -k \cdot dt$$

$$\int \frac{dc}{c} = -k \int dt \longrightarrow \ln c - \ln c_0 = -k \cdot t \longrightarrow c = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

$c_0$  è la concentrazione *iniziale* al tempo  $t = 0$ .

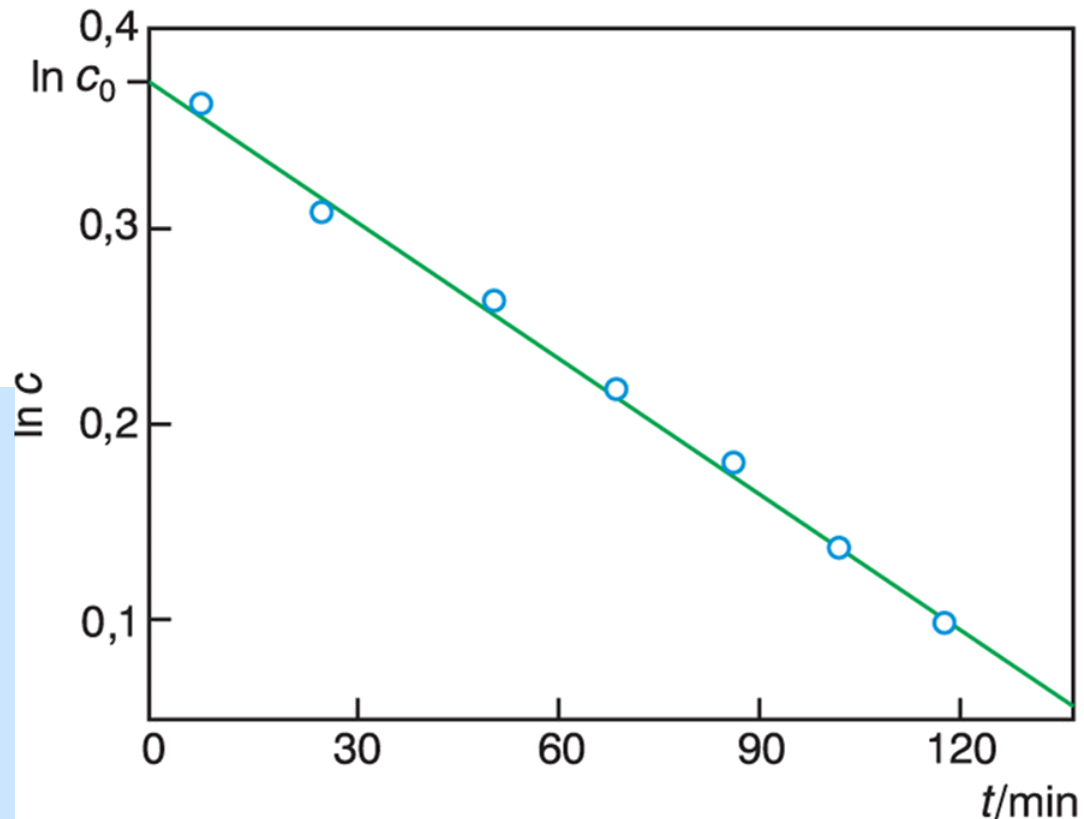
Equazione di una retta

$$y = a + b \cdot x;$$

$a = \ln c_0$  (ordinata all'origine)

$b = -k$  (pendenza)

per una reazione del 1° ordine l'unità di misura della *costante di velocità*  $k$  è l'inverso di un tempo ( $t^{-1}$ ) e non dipende dall'unità di misura della concentrazione.



## Esempio

La reazione di decomposizione dell' $\text{H}_2\text{O}_2$  segue una cinetica del 1° ordine, infatti si misura:

$$t = 0 \text{ s, } c = 2,54 \text{ mol/litro}$$

$$t = 15 \text{ s, } c = 0,983 \text{ mol/litro}$$

$$t = 30 \text{ s, } c = 0,381 \text{ mol/litro}$$

$$\ln c - \ln c_0 = -k \cdot dt$$

$$k = \frac{(\ln c_0 - \ln c)}{t}$$

per  $t = 15 \text{ s}$

$$k = \frac{\ln(2,54) - \ln(0,983)}{15} = \frac{0,932 + 0,017}{15} = 0,633 \text{ s}^{-1}$$

per  $t = 30 \text{ s}$

$$k = \frac{\ln(2,54) - \ln(0,381)}{30} = \frac{0,932 + 0,965}{30} = 0,632 \text{ s}^{-1}$$

*Tempo di dimezzamento ( $\tau_{0,5}$ ) o periodo di semitrasformazione*

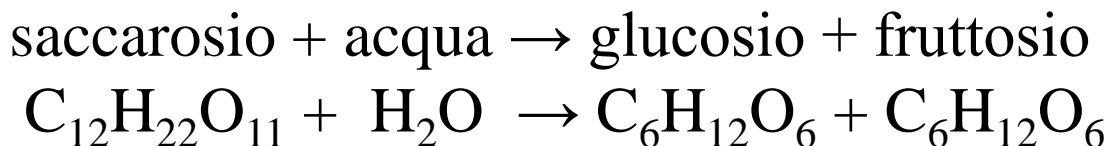
È il tempo necessario perché la concentrazione iniziale  $c_0$  si riduca a metà  $\frac{1}{2}c_0$

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{c_0}{c} \longrightarrow \tau_{0,5} = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{c_0}{\frac{1}{2}c_0} = \frac{1}{k} \cdot \ln 2 = \frac{0,693}{k}$$

Si trova che  $\tau_{0,5}$  è indipendente dalla  $c_0$

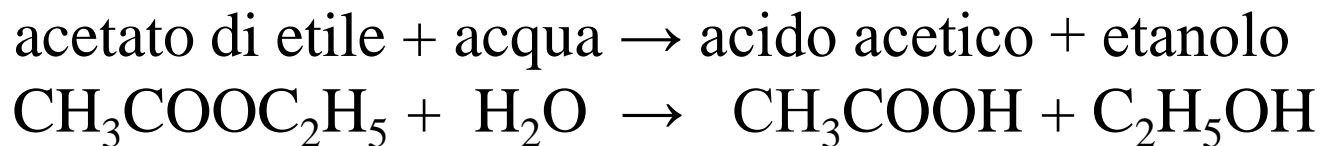
## Altri esempi di reazione del 1° ordine

### Idrolisi del saccarosio



**si trova sperimentalmente**  $v = k \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$

### Idrolisi degli esteri



**si trova**  $v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$

In realtà sono reazioni del 2° ordine ma la  $[\text{H}_2\text{O}]$  è costante

# Reazioni del *secondo ordine*

In questo caso ( $v = k \cdot c_A \cdot c_B$ ) oppure se  $A=B$  ( $v = k \cdot c_A^2$ )  $\longrightarrow$

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2 \longrightarrow \frac{dc}{c^2} = -k \cdot dt \longrightarrow \int \frac{dc}{c^2} = -k \int dt$$

$$\longrightarrow \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t \longrightarrow \frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k \cdot t$$

$c_0$  è la concentrazione iniziale al tempo  $t = 0$ .

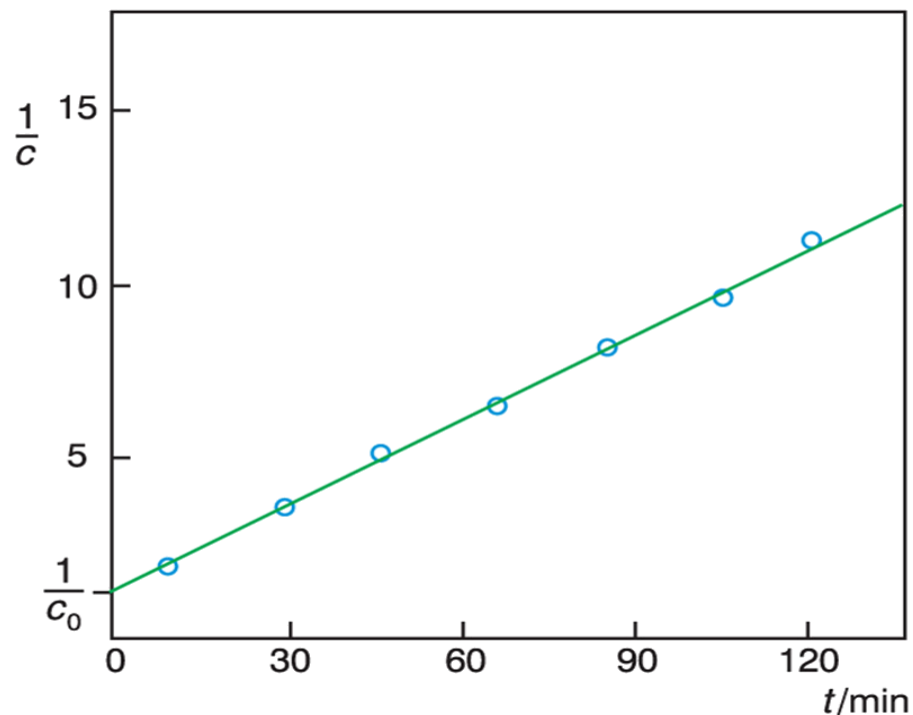
Equazione di una retta

$$y = a + b \cdot x;$$

$$a = 1/c_0 \text{ (ordinata all'origine)}$$

$$b = k \text{ (pendenza)}$$

per una reazione del 2° ordine l'unità di misura della *costante di velocità*  $k$  è ( $t^{-1} \cdot c^{-1}$ ) e dipende **dall'unità di misura** del tempo e della concentrazione.



Il tempo di dimezzamento ( $\tau_{0,5}$ ) per una reazione del 2° ordine è:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{(c_0 - c)}{c_0 \cdot c} \longrightarrow \tau_{0,5} = \frac{1}{k} \cdot \frac{(c_0 - \frac{1}{2}c_0)}{\frac{1}{2}c_0^2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{\frac{1}{2}c_0}{\frac{1}{2}c_0^2} = \frac{1}{k \cdot c_0}$$

Si trova che  $\tau_{0,5}$  dipende da  $k$  e dalla  $c_0$

Esempi di reazione del 2° ordine

**si trova** *sperimentalmente*



b) La reazione inversa (decomposizione)



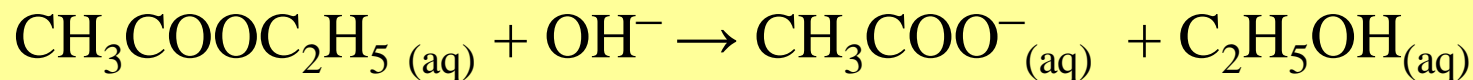
Il tempo di dimezzamento ( $\tau_{0,5}$ ) per una reazione del 2° ordine è:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{(c_0 - c)}{c_0 \cdot c} \longrightarrow \tau_{0,5} = \frac{1}{k} \cdot \frac{(c_0 - \frac{1}{2}c_0)}{\frac{1}{2}c_0^2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{\frac{1}{2}c_0}{\frac{1}{2}c_0^2} = \frac{1}{k \cdot c_0}$$

Si trova che  $\tau_{0,5}$  dipende da  $k$  e dalla  $c_0$

Esempi di reazione del 2° ordine      **si trova** *sperimentalmente*

c) reazione idrolisi esteri in ambiente alcalino



acetato di etile

ione acetato

etanolo

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{OH}^-]$$

# Meccanismo di reazione

È la descrizione **a livello molecolare** del modo in cui i reagenti si combinano tra di loro per dare i prodotti.

Il meccanismo viene proposto sulla base delle equazioni cinetiche e non è univoco.

**si possono ipotizzare più meccanismi per la stessa reazione.**

Una reazione può avvenire attraverso uno o più stadi (*processi elementari*)

Sono poche le reazioni che avvengono in un unico *processo elementare* cioè collidono e formano i prodotti

**esempio**

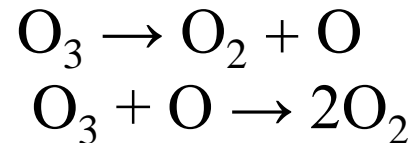




Di solito una reazione avviene in più *processi elementari*.

ad esempio  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$  (in fase gassosa)

il meccanismo proposto prevede due stadi:



Ogni processo elementare ha una sua velocità, espressa da un'equazione cinetica.

Se uno degli stadi è molto più lento degli altri, la velocità della reazione complessiva sarà uguale alla velocità di questo stadio,

**La molecolarità**, rappresenta il *numero di particelle* (atomi, molecole, ioni) che reagiscono in ogni singolo stadio.

**-corrisponde all'ordine di un processo elementare-**

**la molecolarità dello stadio più lento determina l'ordine della reazione**

# Processi elementari

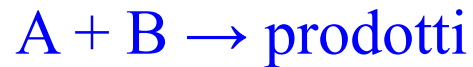
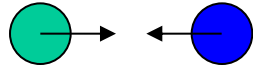
## 1) Monomolecolare



$$v = k_1 [A]$$

*il processo coinvolge una sola particella e segue una cinetica del 1° ordine*

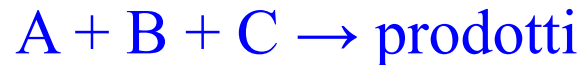
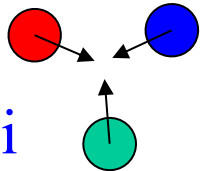
## 2) Bimolecolare



$$v = k_2 [A] \cdot [B]$$

*il processo coinvolge due particelle e segue una cinetica del 2° ordine*

## 3) Trimolecolare

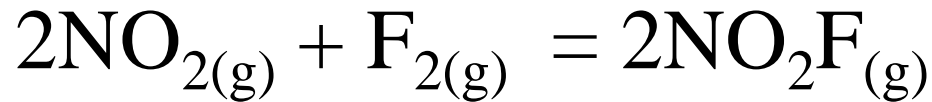


$$v = k_3 [A] \cdot [B] \cdot [C]$$

*il processo coinvolge tre particelle e segue una cinetica del 3° ordine*

L'urto di tre particelle è poco probabile.

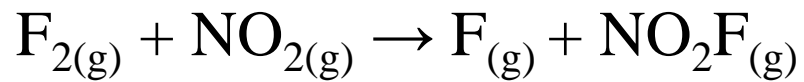
In genere la maggior parte degli stadi trimolecolari comporta che 2 particelle si combinano mentre la terza rimuove l'eccesso di energia.



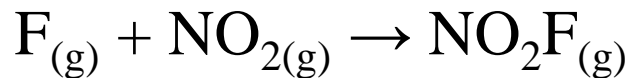
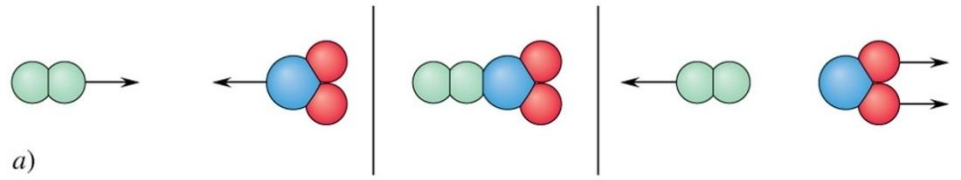
Se la reazione avvenisse in un unico stadio la velocità (del 3° ordine)  
 $v = k [\text{NO}_2]^2 \cdot [\text{F}_2]$

Sperimentalmente si trova che è del 2° ordine  $v = k [\text{NO}_2] \cdot [\text{F}_2]$

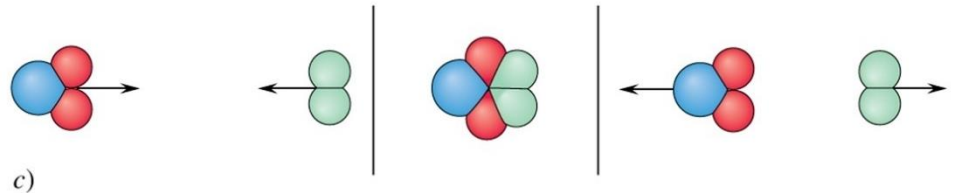
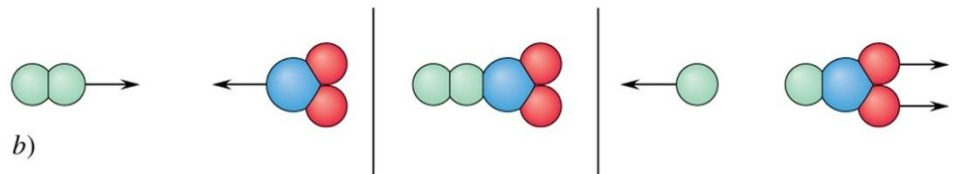
Il meccanismo a due stadi più probabile prevede



Stadio lento

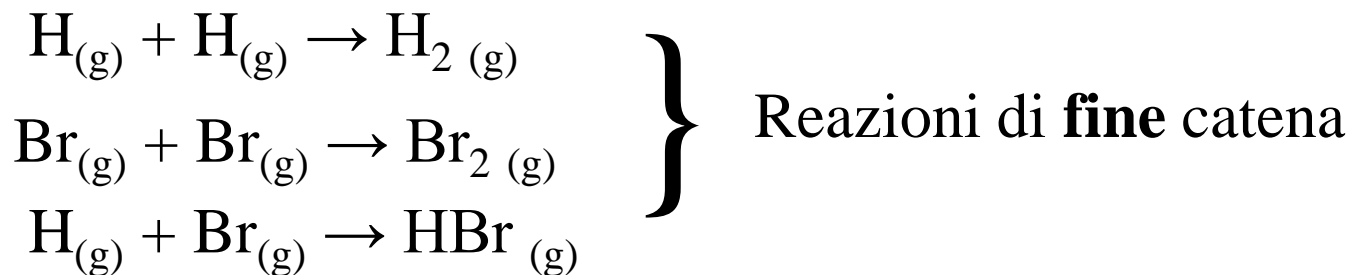
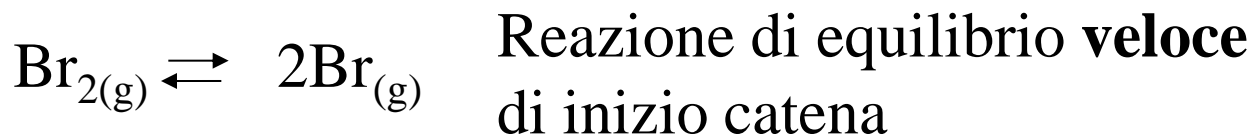


Stadio veloce



L'atomo F che si produce viene chiamato *intermedio di reazione*.

La reazione di formazione dagli elementi dell'acido bromidrico (HBr) segue un meccanismo simile a quello dell'acido cloridrico (HCl)



La reazione di formazione dagli elementi dell'acido bromidrico (HBr) segue un meccanismo simile a quello dell'acido cloridrico (HCl)



con  $k' = k \cdot K_{eq}^{\frac{1}{2}}$

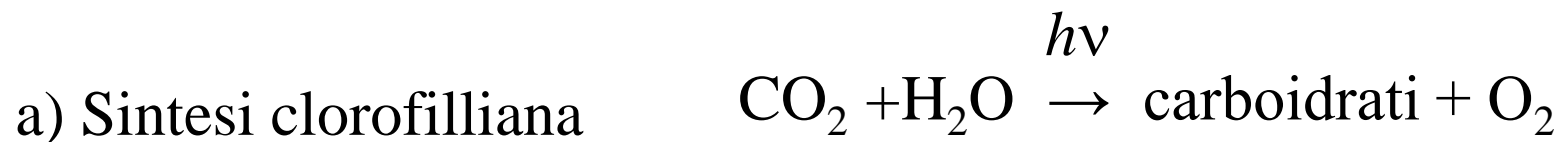
$$[\text{Br}] = \left( K_{eq} \cdot [\text{Br}_2] \right)^{\frac{1}{2}}$$
$$v = k' \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}$$

In accordo con la legge cinetica sperimentale, che è di *ordine* frazionario 3/2

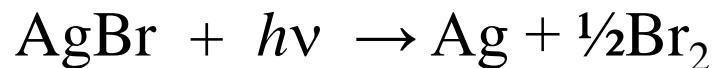
# Influenza delle radiazioni

Molte reazioni avvengono per effetto delle radiazioni elettromagnetiche.

*reazioni fotochimiche*

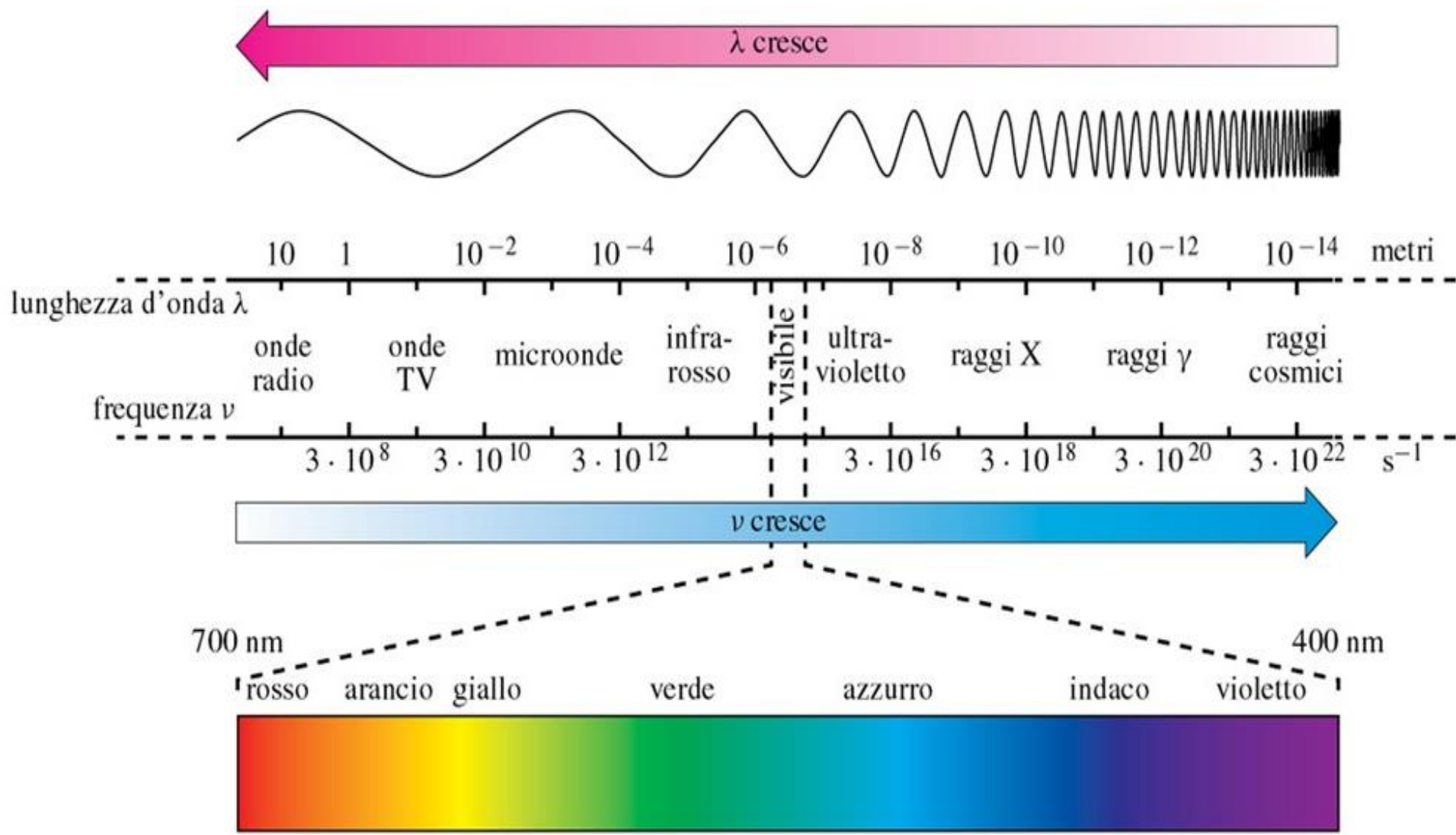


b) Decomposizione degli alogenuri di argento (*base processi fotografici*)



c) Sintesi dell'acido cloridrico dagli elementi

# Un fotone di luce blu $\lambda = 4 \cdot 10^{-7}$ m



Un fotone di luce blu  $\lambda = 4 \cdot 10^{-7} \text{ m}$

L'energia associata ad un fotone è  $h\nu$ .

$$\nu(s^{-1}) = \frac{c(m \cdot s^{-1})}{\lambda(m)}$$

$h$  = costante di Planck =  $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ (J s)}$

$c$  = velocità della luce nel vuoto =  $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

Per ottenere il valore in kJ/mol bisogna moltiplicare per  $N_a = 6.022 \cdot 10^{23}$

$$E(\text{per mole}) = h \cdot \nu \cdot N_a = \frac{h \cdot c \cdot N_a}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ (J s)} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ (m s}^{-1}\text{)} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ (mol}^{-1}\text{)}}{4 \cdot 10^{-7} \text{ (m)}}$$

$$= 29,93 \cdot 10^4 \text{ (J mol}^{-1}\text{)} = 299 \text{ kJ/mol}$$



Energia di Dissociazione dei legami, valori medi di alcuni legami singoli in *kJ/mol*

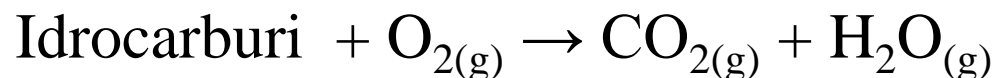
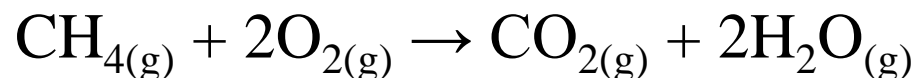
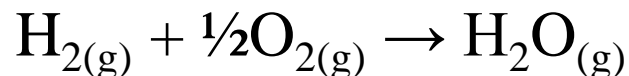
	H	C	N	O	P	Cl
H	436	414	389	464	318	431
C		347	293	351	264	330
N			159	201	209	201
O				138	351	205
P					213	331
Cl						243

Legami doppi e tripli

C=C	611	C=O	803
C≡C	837	C≡O	1075
N=N	418	C=N	615
N≡N	946	C≡N	891

# Influenza della temperatura

Normalmente la velocità di una reazione chimica aumenta con la temperatura



Mettendo questi reagenti a contatto con una fiamma (scaldare) la velocità di reazione subisce un forte aumento.

Ciò è dovuto ad un **umentato** numero di *urti efficaci*.

$$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \quad \boxed{k = \text{costante di velocità, o anche velocità specifica}}$$

Quasi tutte le reazioni chimiche richiedono il superamento di una barriera energetica per avvenire, quindi  $k$  dipende da  $T$

**Sperimentalmente** si trova che la *costante di velocità*  $k$  aumenta esponenzialmente con la temperatura.

Legge esponenziale dedotta su basi empiriche da Arrhenius (1887).

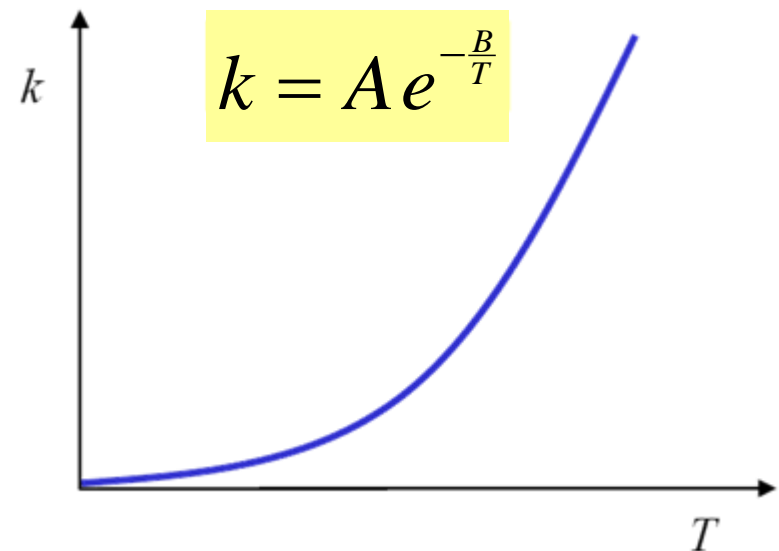
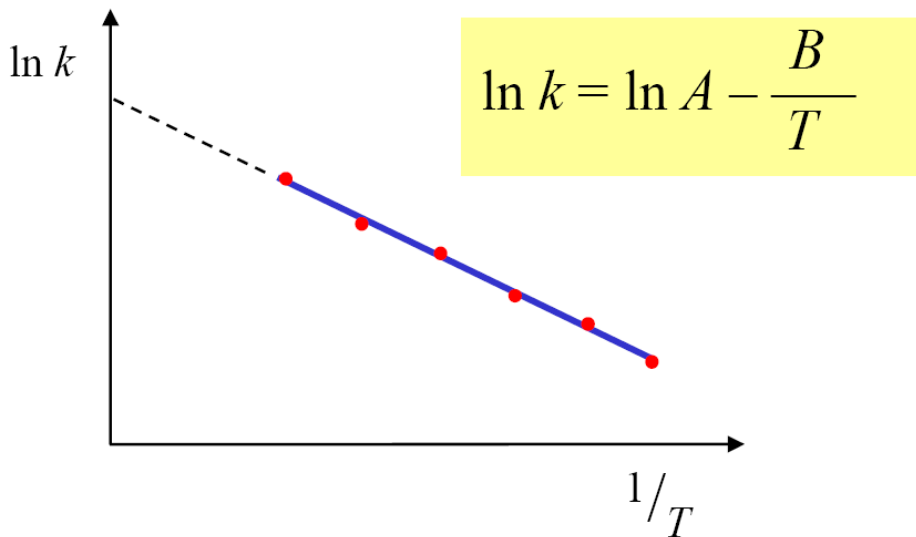


Diagramma  $\ln k \rightarrow 1/T$   
Ordinata all'origine:  $\ln A$   
Pendenza:  $-B = -E_a/R$

## Equazione di Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

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

$R$  = costante dei gas

$T$  = temperatura assoluta (K)

$E_a$  = **energia di attivazione:**

energia di collisione minima che una coppia di molecole deve avere perché avvenga la reazione

$A$  = **fattore di frequenza:**

fattore che rappresenta la frequenza degli urti *efficaci* (dipende dalla frequenza complessiva degli urti e dall'orientazione delle molecole negli urti stessi).

$E_a$  e  $A$  sono caratteristici di ogni reazione chimica.

In genere  $E_a$  ha valori compresi fra 50 e 400 kJ mol<sup>-1</sup>

# Teoria degli urti

Le molecole per reagire devono urtarsi.

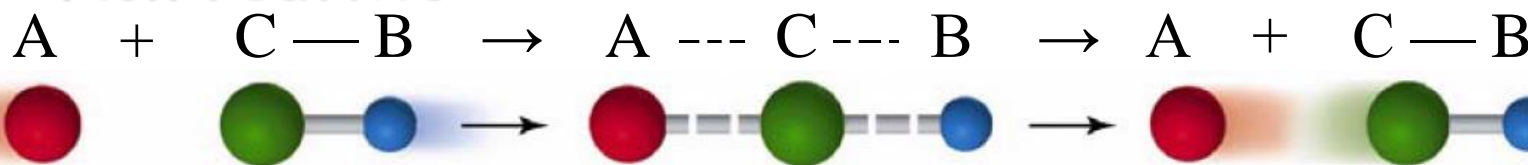
Ai fini della reazione, sono efficaci solo quegli urti che rispettano i seguenti requisiti:

a) le molecole hanno un'adeguata orientazione (**sterico**)

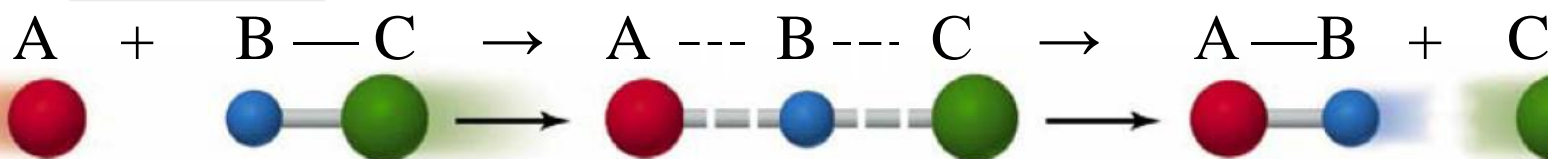
b) l'energia cinetica delle particelle che si urtano sia maggiore o uguale all'energia di attivazione  $E_a$ . (**energetico**)

a) Fattore sterico  $(A + BC \rightarrow AB + C)$

**Non reattivo**

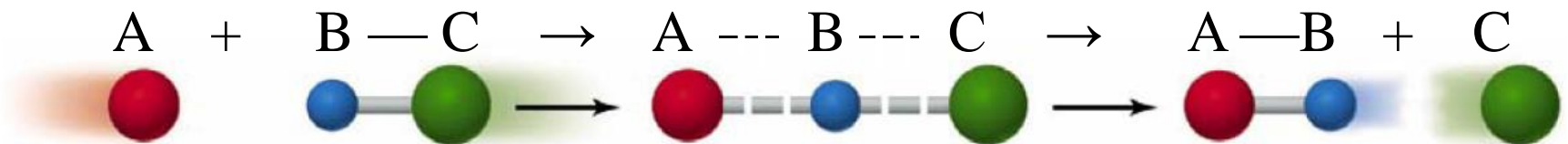
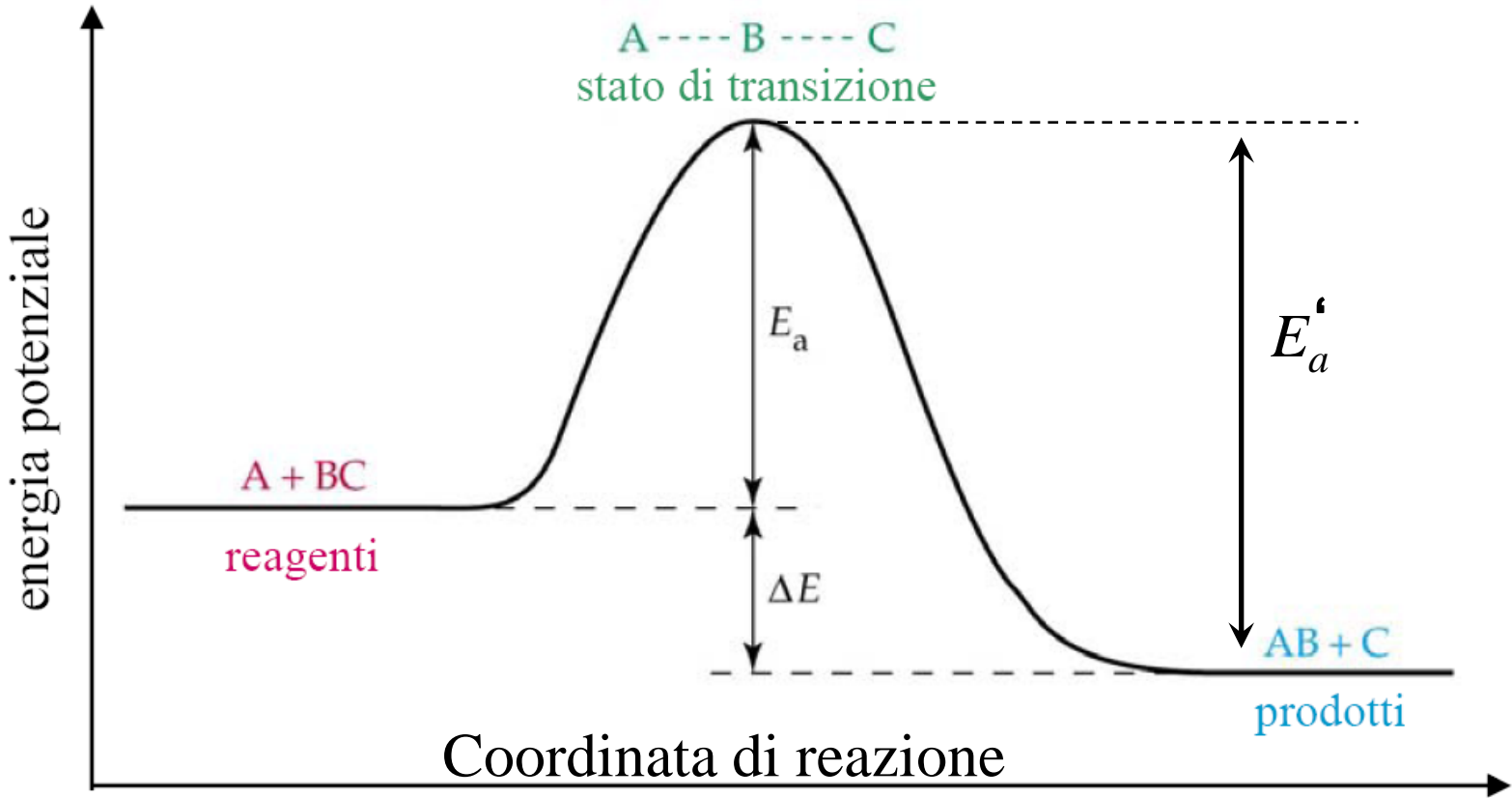


**Reattivo**



## b) Fattore energetico ( $E_a$ )

Complesso attivato

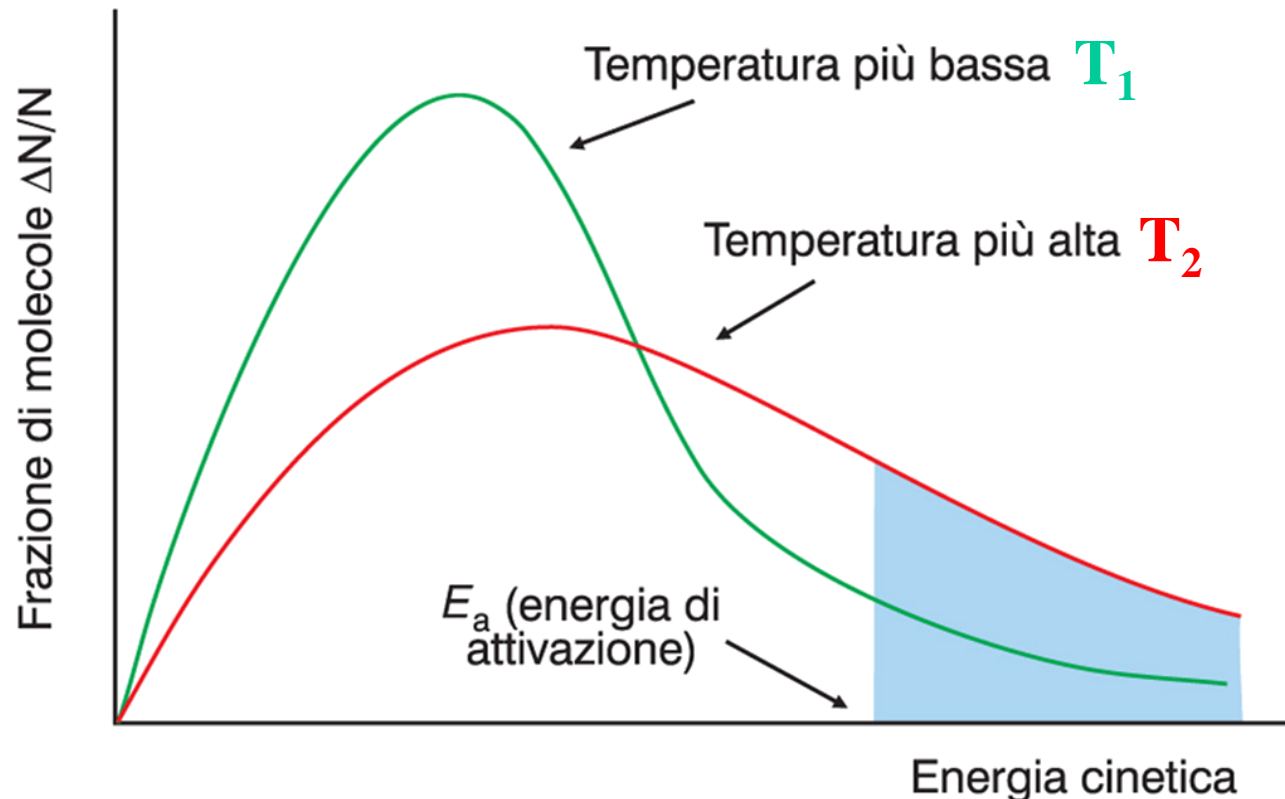


L'energia cinetica delle particelle è distribuita secondo la legge di Maxwell-Boltzmann.

La frazione di molecole con  $E_{\text{cin}} \geq E_a$  ad una certa temperatura  $T_1$  corrisponde all'area sottesa dalla curva  $T_1$  da  $E_a$  a  $+\infty$ .

Per  $T_2 > T_1$  la distribuzione si allarga verso energie maggiori e l'area sottesa dalla curva da  $E_a$  a  $+\infty$  è maggiore.

La frazione di molecole la cui *energia cinetica*, alla temperatura  $T$ , supera il valore di  $E_a$  è uguale a  $\exp(-E_a/RT)$



Per determinare il fattore  $A$  dell'equazione di Arrhenius, consideriamo che in un sistema, vi sono un certo numero molecole che si urtano nell'unità di tempo ( $Z$ , *frequenza degli urti*) di questi solo  $P$  (*fattore sterico o probabilità*) sono nelle condizioni d'urto favorevoli, quindi

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = Z \cdot P \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

costante legata  
alla frequenza  
delle collisioni

frazione di urti con  
l'orientazione giusta

frazione di urti con  
energia sufficiente per  
la reazione



Si determini l'energia di attivazione  $E_a$  di una reazione la cui velocità raddoppia per un aumento di 10 °C ( $T_1 = 25$  °C,  $T_2 = 35$  °C).

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

Le concentrazioni,  $\alpha$  e  $\beta$  non cambiano con la temperatura.

### Equazione di Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E_a = R \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} = 8,314 \cdot \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right)^{-1} \cdot \ln 2 = 52,95 \text{ kJ/mol}$$

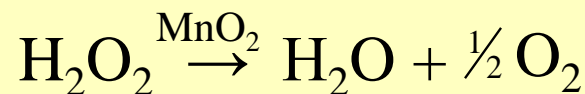
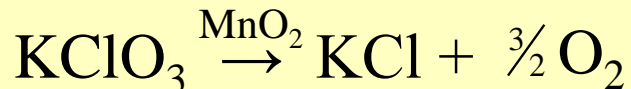
Per aumentare la velocità di una reazione chimica si può  
**aumentare la temperatura**, oppure **diminuire l'energia di attivazione**

## Catalisi delle reazioni chimiche

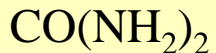
**Catalizzatore:** sostanza che aumenta la velocità di una reazione chimica, pur non partecipando alla reazione stessa (non viene consumato)

**Inibitore:** sostanza che diminuisce la velocità di reazione (catalizzatore *negativo*)

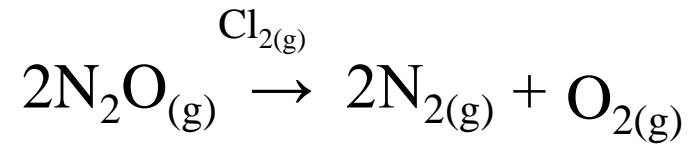
Es. tracce di  $\text{MnO}_2$  accelerano le reazioni



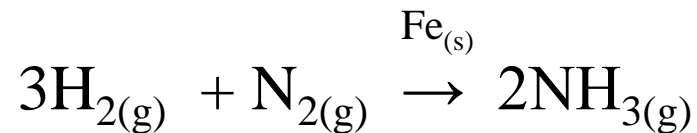
Tracce di urea  
la rallentano



**Catalisi omogenea:** il catalizzatore fa parte della stessa fase che contiene i reagenti



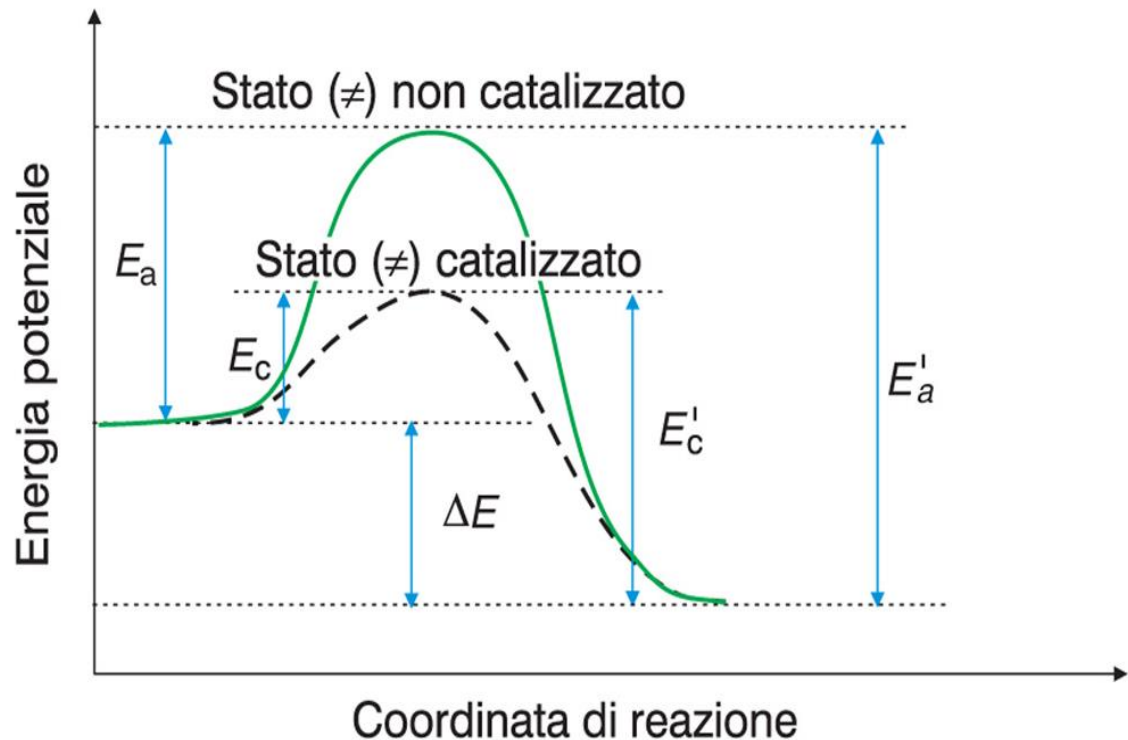
**Catalisi eterogenea (o di *superficie*):** il catalizzatore costituisce una fase distinta



Il catalizzatore promuove un nuovo meccanismo di reazione caratterizzato da un'energia di attivazione più bassa del meccanismo non catalizzato

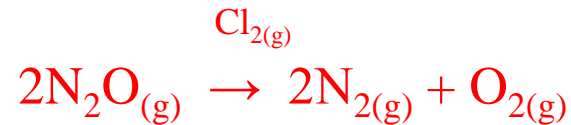
L'energia liberata nella reazione catalizzata è uguale a quella della reazione non catalizzata

Il catalizzatore fa diminuire  $E_a$  per la reazione diretta e per la reazione inversa della stessa quantità il catalizzatore non influenza la posizione dell'equilibrio

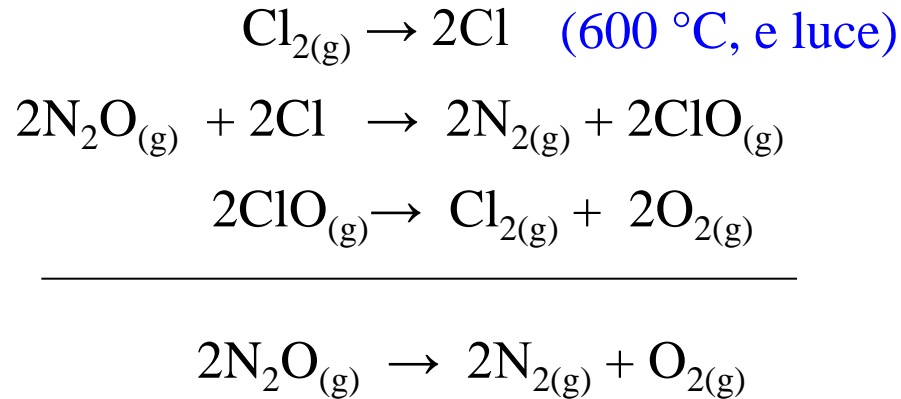


## a) Catalisi omogenea

Durante la reazione il catalizzatore entra nel meccanismo trasformandosi ed infine ritornando allo stato iniziale.



### Meccanismo di reazione



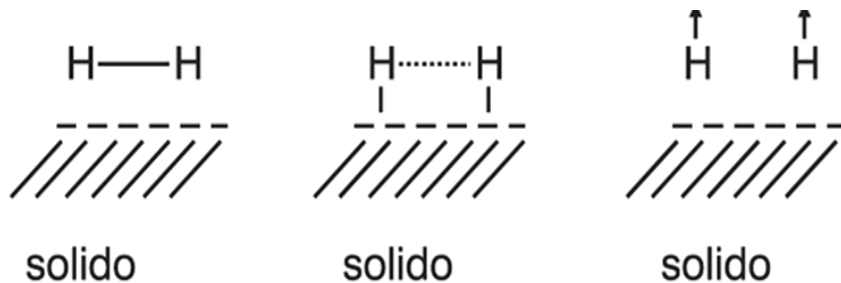
## b) Catalisi eterogenea

Le molecole si *adsorbono* in superficie

Formano legami chimici su punti particolari della superficie (*centri attivi*)

che rompono i legami di partenza promovendo la formazione dei nuovi (prodotti *adsorbiti*).

Infine *deadsorbimento* dei prodotti.



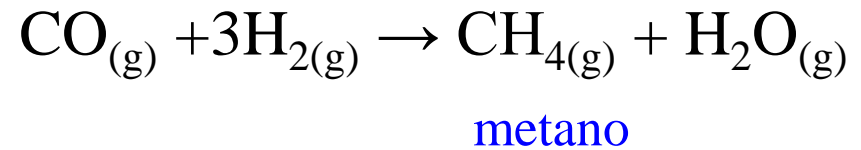
Agiscono da *centri attivi* le imperfezioni della superficie. (la superficie deve essere il più possibile *porosa*)

Ad alte temperature il materiale perde l'attività catalitica

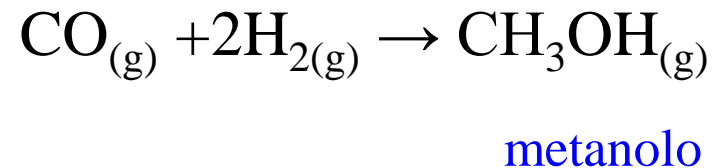
I catalizzatori solidi più comuni sono i metalli di transizione e gli ossidi dei metalli.

*Altamente specifici*

Co, Ni



ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



# Costante di equilibrio da considerazioni cinetiche

## Relazione tra $k$ cinetica e $K$ termodinamica

Nel caso di una reazione che avviene in un unico stadio  
(*processo elementare*)



si ha:

$$v_1 = k_1[A]_t[B]_t \qquad v_{-1} = k_{-1}[C]_t[D]_t$$

$$v_{\text{eff}} = v_1 - v_{-1} = k_1[A]_t[B]_t - k_{-1}[C]_t[D]_t$$

**all'equilibrio**

$$v_{\text{eff}} = 0$$

pertanto

$$v_1 = v_{-1}$$

$$k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} = k_{-1}[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}} = K$$

Si può dimostrare che anche per una reazione costituita da più processi elementari la costante di equilibrio  $K$  è uguale al prodotto delle *costanti cinetiche* per i *processi elementari diretti* ( $k_j$ ) diviso il prodotto delle *costanti cinetiche* per i *processi elementari inversi* ( $k_{-j}$ )

$$K = \frac{[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}} = \frac{k_1 k_2 k_3 \dots}{k_{-1} k_{-2} k_{-3} \dots}$$