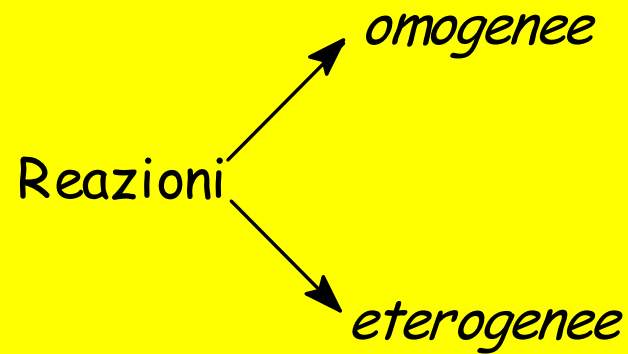


La cinetica chimica

Si occupa dello studio dei meccanismi di reazione con i quali i reagenti si trasformano in prodotti (*kinesis* = movimento)



Termodinamica: permette di prevedere quando una reazione può avvenire

≠

Cinetica: consente di ottenere indicazioni sulla velocità con la quale i reagenti si trasformano in prodotti

Dati termodinamici

+

Dati cinetici

*Informazioni complete sulla direzione di una reazione
e sulla velocità di raggiungimento dell'equilibrio finale*

La trasformazione dei reagenti in prodotti può avvenire:

a) *con un unico atto reattivo*, senza reazioni intermedie: si dice elementare:



b) *mediante una serie più o meno numerosa di atti reattivi* (cioè con reazioni intermedie), *ciascuno dei quali è una reazione elementare*

Velocità di reazione = variazione di concentrazione che le sostanze partecipanti alla reazione subiscono nell'unità di tempo; più esattamente è la *derivata rispetto al tempo della concentrazione delle sostanze che partecipano alla reazione*

Per la reazione



la velocità ha la seguente espressione:

$$v = -\frac{d[A_2]}{dt} = -\frac{d[B_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[AB]}{dt}$$

La velocità di reazione dipende da:

1) Temperatura

2) Ampiezza della superficie di contatto tra le varie fasi (*nel caso di reazioni eterogenee*)

3) Numero di urti efficaci (*fattore sterico*):

- l'urto tra molecole dotate di sufficiente energia
- al momento dell'urto le molecole devono avere un'opportuna *orientazione reciproca*

La costante di velocità

A temperatura costante per la reazione $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$

$$v = k \cdot [A_2] \cdot [B_2]$$

$k =$ *costante di velocità di reazione*

La costante di velocità di reazione k

- ♣ varia da reazione a reazione
- ♣ per una stessa reazione
 - varia in funzione della temperatura
 - è invece indipendente dalla concentrazione delle sostanze reagenti



$$v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$$

⇒ le reazioni cui partecipano molte molecole di reagenti, dato che la probabilità dell'urto contemporaneo (in condizioni energeticamente e stericamente favorevoli) è molto bassa, non dovrebbero verificarsi

⇒ in realtà il processo di reazione ha luogo attraverso una serie di stadi successivi, ognuno dei quali implica il contatto di un numero molto piccolo di molecole (i cosiddetti processi elementari)



Ipotesi: la reazione (1) sia molto più lenta delle altre due



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

Ordine di reazione: somma degli esponenti cui sono elevate le concentrazioni delle specie chimiche che compaiono nell'espressione della velocità di reazione (generalmente dei reagenti)



se $v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$, si dice che la reazione è

- di ordine $m+n$
- di ordine m rispetto ad A
- di ordine n rispetto a B

Influenza della T sulla velocità di reazione



Ad un aumento di temperatura di 10°C corrisponde un aumento della velocità di reazione da due fino a tre volte (van't Hoff - 1884)



La velocità di una reazione chimica varia secondo una legge esponenziale (Arrhenius - 1889):

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

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

k = costante di velocità di reazione

e = base dei logaritmi naturali

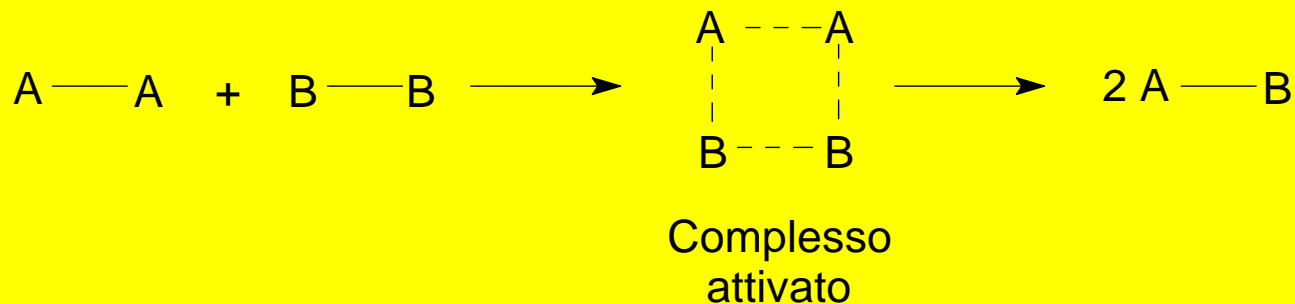
R = costante dei gas perfetti

T = temperatura assoluta

a = *fattore di frequenza o fattore preesponenziale*

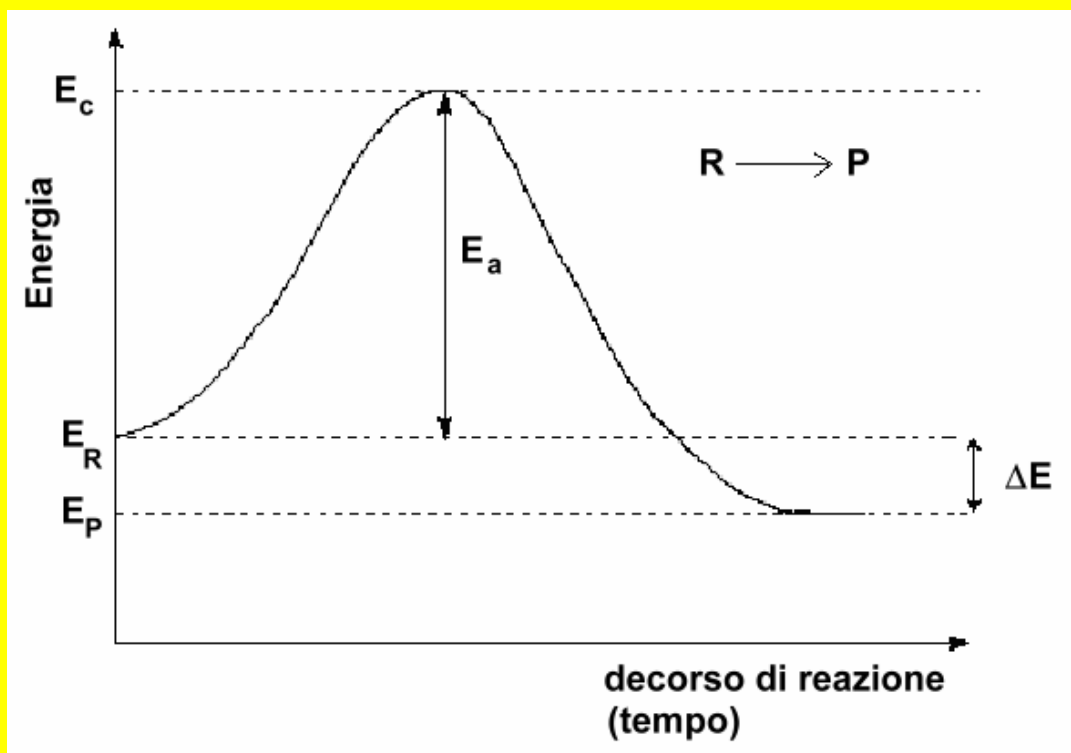
E_a = *energia di attivazione*

Complesso attivato: entità labile intermedia cui compete un'energia molto più grande sia di quella dei reagenti, sia di quella dei prodotti di reazione.



Data la reazione
 $R \rightarrow P$

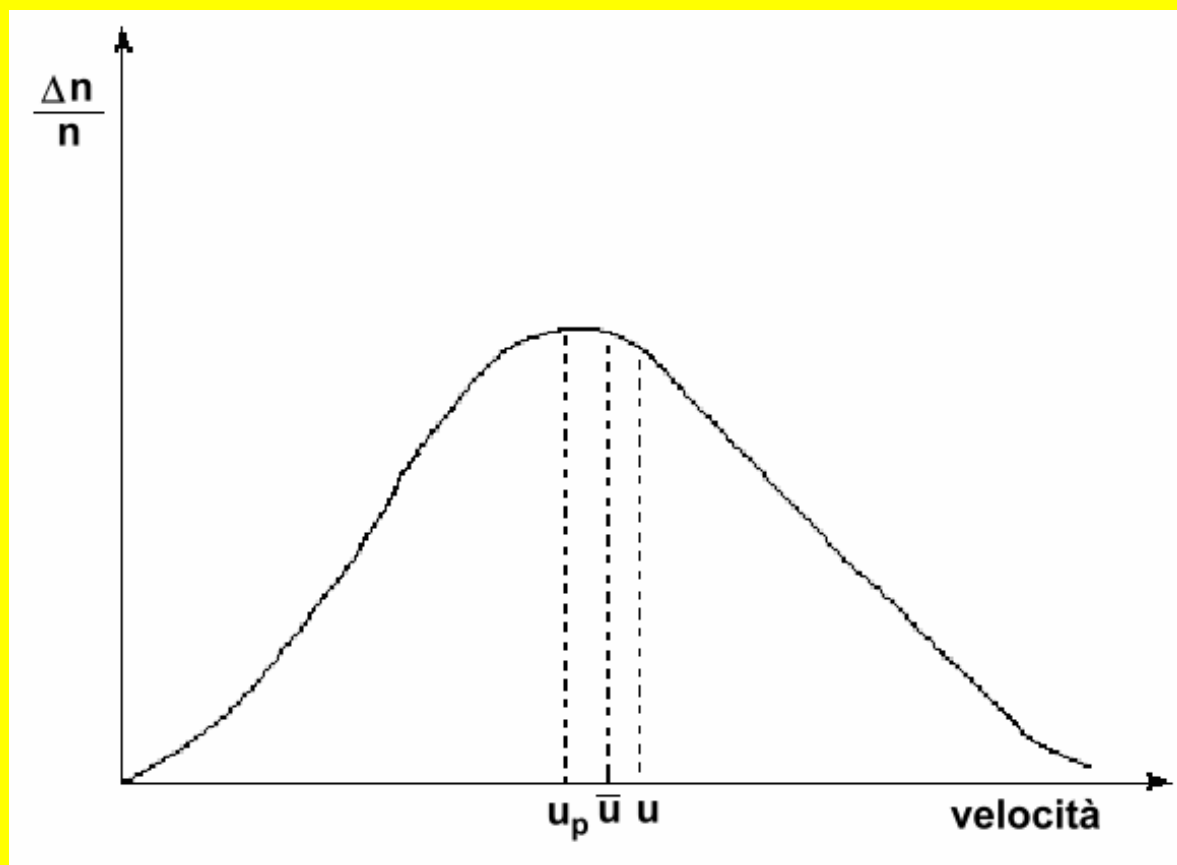
E_R = energia dei reagenti
 E_P = energia dei prodotti
 E_c = energia del complesso attivato
 E_a = energia di attivazione

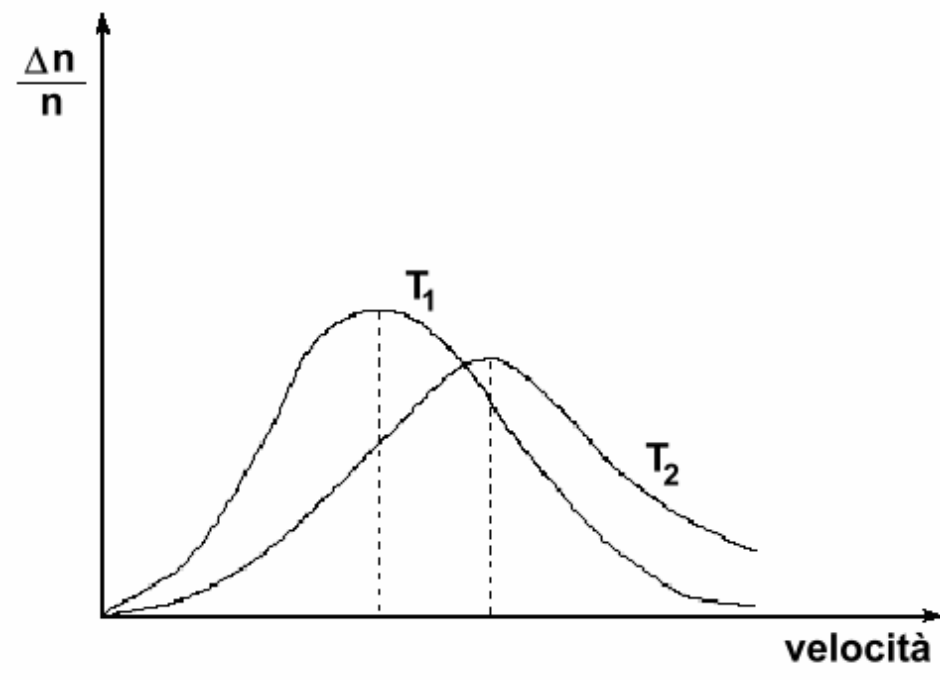


Molecolarità di una reazione = numero di molecole (atomi, ioni) delle specie reagenti che costituiscono il complesso attivato

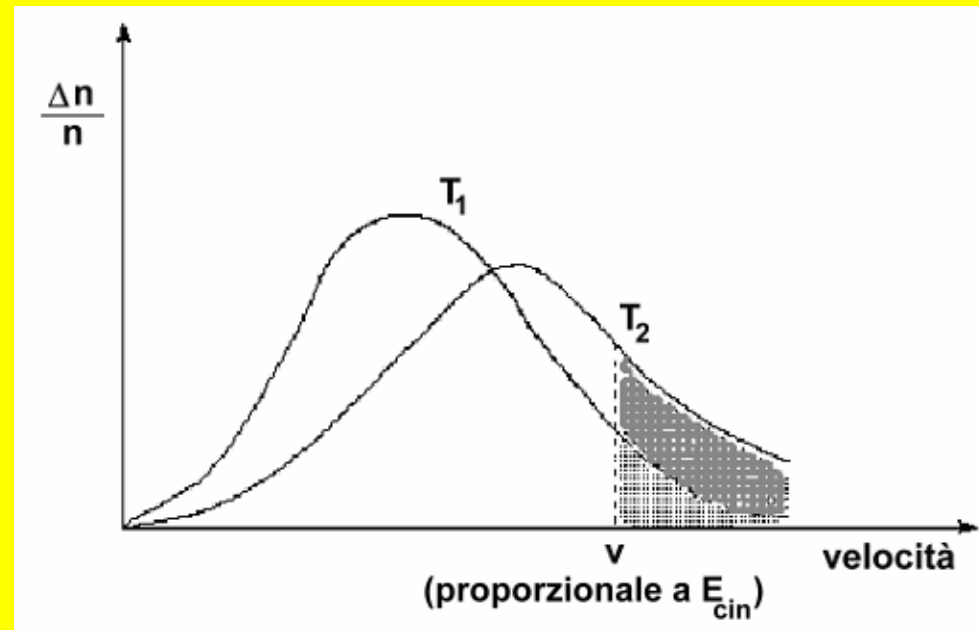
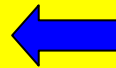
Dipendenza della velocità dalla T

Legge di Maxwell della distribuzione di velocità





L'area sottesa dalla curva subisce un notevole aumento anche per piccoli incrementi di temperatura: pertanto un innalzamento anche modesto di temperatura provocherà un notevole aumento della velocità di reazione

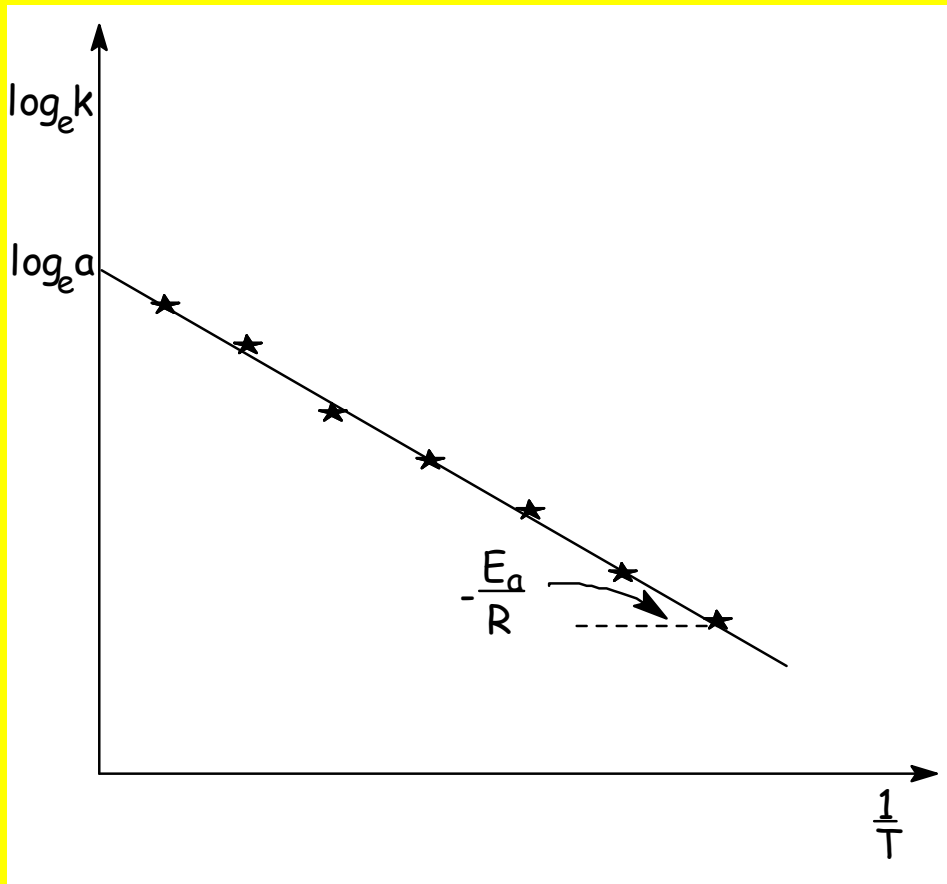


Determinazione dei parametri cinetici a ed E_a

$$k = a \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \longrightarrow \quad \log_e k = \log_e \left(a \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \right) = \log_e a + \log_e e^{-\frac{E_a}{RT}}$$



$$\log_e k = \log_e a - \frac{E_a}{RT}$$

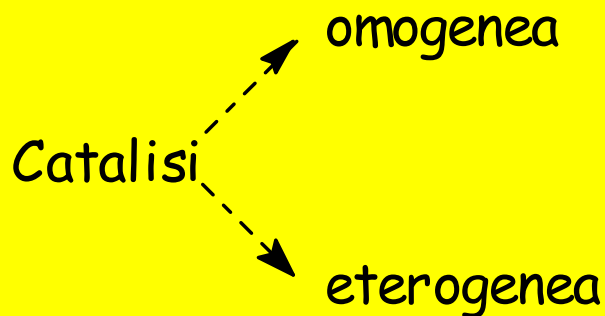


Catalisi e catalizzatori

catalizzatori = particolari sostanze che possono far variare in misura anche assai notevole la velocità di molte reazioni.

Caratteristiche:

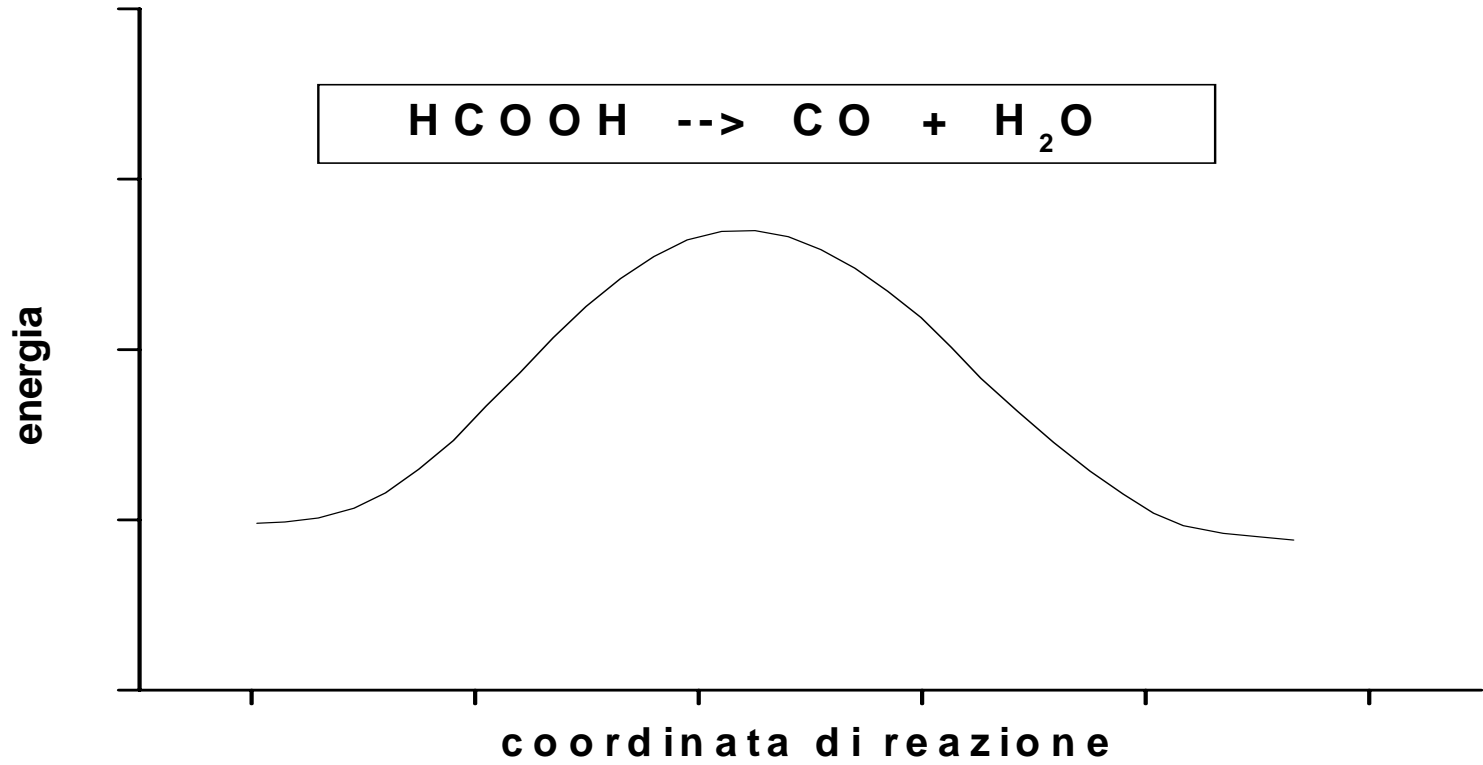
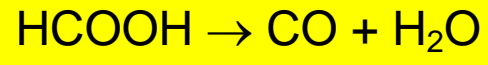
- non compaiono nell'equazione di reazione
- normalmente si ritrovano inalterati al termine del processo cui apparentemente prendono parte

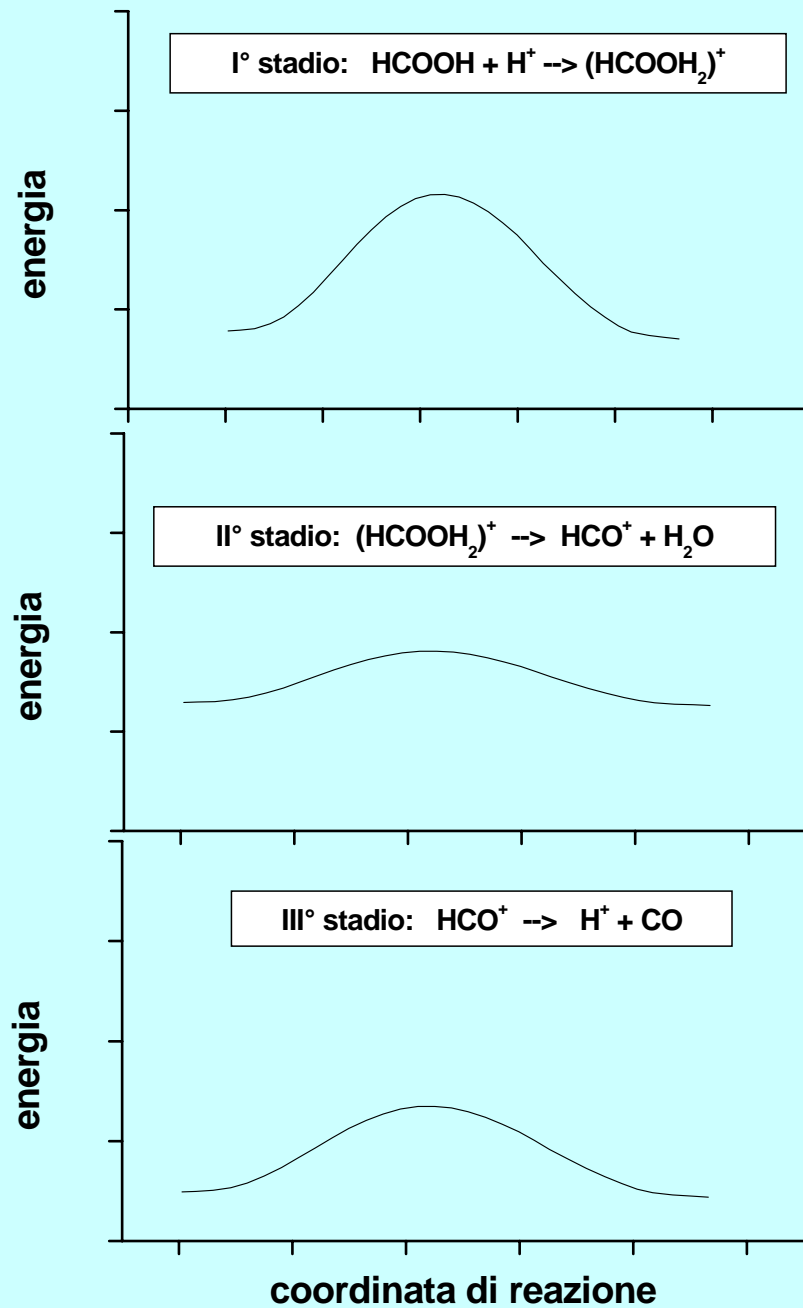


Catalizzatore negativo o inibitore: quando il catalizzatore diminuisce la velocità di reazione.

Proprietà peculiari dei catalizzatori:

- ♣ il catalizzatore modifica solo la velocità di un processo chimico, facendo in modo che la reazione avvenga per una via cui corrisponde un'energia di attivazione minore;
- ♣ non può mai fare avvenire reazioni che siano termodinamicamente impossibili;
- ♣ in una reazione di equilibrio il catalizzatore accelera il raggiungimento delle condizioni di equilibrio, ma non sposta minimamente la posizione dell'equilibrio stesso;
- ♣ *il catalizzatore modifica la velocità di un processo chimico variandone la energia di attivazione*
- ♣ dato un certo processo con un dato meccanismo la E_{att} non può in alcun modo essere modificata: \Rightarrow *il catalizzatore modificherà il meccanismo di quella reazione in modo che lo stadio lento della reazione (a E_{att} maggiore) sia più veloce (abbia una E_{att} minore) dello stadio lento del meccanismo precedente.*





Le marmitte catalitiche

Inquinamento atmosferico:

- NO_x (ossidi di azoto)
- CO
- HC (idrocarburi)

