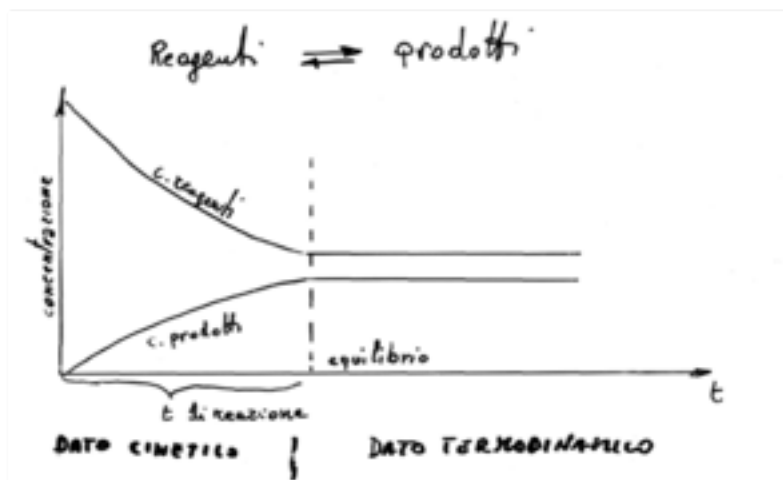


CINETICA CHIMICA

Quando si mescolano insieme delle sostanze che possono reagire tra di loro, avviene una reazione chimica, che si conclude quando si raggiunge una situazione di equilibrio. Fino a quel momento la reazione avviene con una data velocità dipendente dal meccanismo con cui le molecole reagiscono tra di loro.

La scienza che studia la velocità delle reazioni si chiama

CINETICA CHIMICA



Velocità = variazione della concentrazione di una specie (reagenti o prodotti) nel tempo.

$$\frac{\Delta[\text{Specie chimica}]}{\Delta t} = V(\text{velocità})$$

(moli/litro
minuto)

Se si misura la concentrazione di X al tempo t_0 e poi a quello t_1

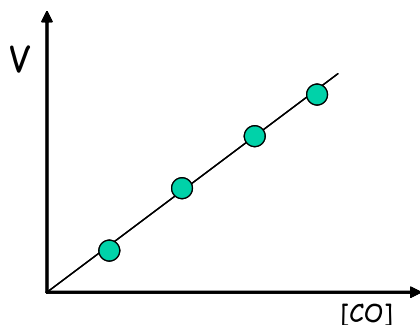
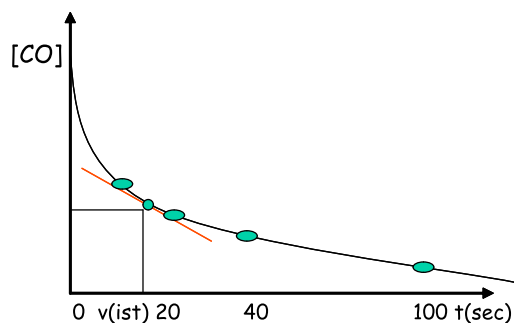
$$V = \frac{[X]_{t_1} - [X]_{t_0}}{t_1 - t_0}$$

LEGGI CINETICA

Se si misura sperimentalmente come varia la concentrazione delle specie che partecipano ad una reazione si può osservare come varia la velocità della reazione nei confronti delle concentrazioni delle specie. Si costruisce quindi la legge cinetica della reazione.



t (tempo)	[CO]	[NO ₂]	$V = -\frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$
0	0.100	0.100	
10"	0.067	0.067	$3.3 \cdot 10^{-3}$
20"	0.050	0.050	$1.7 \cdot 10^{-3}$
30"	0.040	0.040	$1.0 \cdot 10^{-3}$
40"	0.033	0.033	$0.7 \cdot 10^{-3}$
100"	0.017	0.017	$0.3 \cdot 10^{-3}$
1000"	0.002	0.002	



Legge cinetica

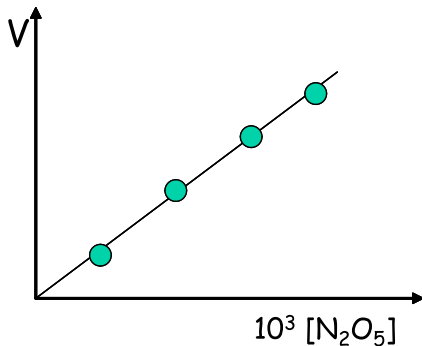
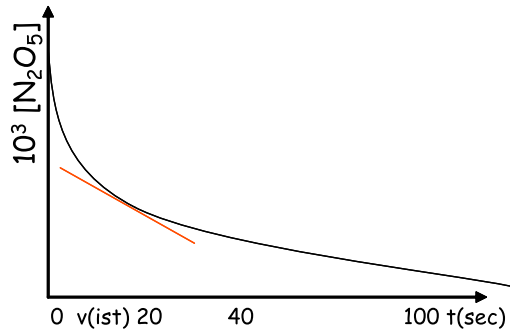
$$V = K [\text{CO}] \text{ e anche } = K[\text{NO}_2]$$

La velocità è linearmente dipendente dalla concentrazione dei reagenti

Esempio:

Determinazione sperimentale della velocità della reazione di decomposizione di N_2O_5 $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$

t (tempo)	PN_2O_5	$[N_2O_5]$	Velocità (moli/litro) / minuto
0	340.2	0.0172	} $3.4 \cdot 10^{-4}$
10	224.8	0.0113	
20	166.7	0.0084	} $3.4 \cdot 10^{-4}$
30	123.2	0.0062	
40	92.2	0.0046	} $3.4 \cdot 10^{-4}$
50	69.1	0.0035	
60	51.1	0.0026	} $3.4 \cdot 10^{-4}$
70	37.5	0.0019	
80	27.4	0.0014	} $3.4 \cdot 10^{-4}$



$$V = K [N_2O_5]$$

La velocità è linearmente dipendente dalla concentrazione dei reagenti anche se nella reazione il coefficiente è 2 e quindi dovrebbe essere $V = K[N_2O_5]^2$ con dipendenza di tipo parabolico.

Legge Cinetica Generale

Reazione:



Legge generale $V \propto [A]^x[B]^y[C]^z \dots\dots$

x = ordine della velocità rispetto ad A

y = ordine della velocità rispetto a B ecc.

$x + y + z$ = ordine di velocità della reazione

La legge di velocità si misura sperimentalmente e x , y e z si identificano solo alcune volte con i coefficienti delle reazioni.

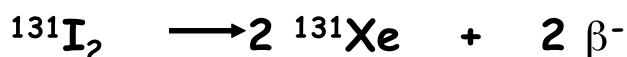
Quando gli ordini di reazione sono diversi dai coefficienti stechiometrici significa che la reazione avviene a più stadi.

Le reazioni che avvengono per scontro di due molecole (bimolecolari) sono ad un solo stadio ed hanno l'ordine di reazione uguale a due.

Le reazioni più semplici: monomolecolari

Decomposizioni, trasformazioni intramolecolari

Es. Decadimenti Radioattivi



$$V = -\Delta[\text{I}_2]/\Delta t = K_1[\text{I}_2] \quad \text{integrando } V \text{ da } t=0 \text{ a } t=t$$

si ha: $\ln[\text{I}_2]_t = -K_1 t + \ln[\text{I}_2]_0$ che si può scrivere $\ln[\text{I}_2]_0/[\text{I}_2]_t = K_1 t$

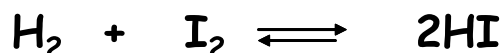
In generale e in forma esponenziale: $N_t = N_0 e^{-K_1 t}$

Poiché per definizione a $t = t_{1/2}$ $[\text{I}_2]_t = 1/2[\text{I}_2]_0$

Si avrà $\ln 2 = K_1 t_{1/2}$ cioè $t_{1/2} = 0.693/K_1$

Da cui si vede che il $t_{1/2}$ non dipende dalla concentrazione di I_2 !! ma dal tipo di radionuclide

Relazione tra K cinetica e K termodinamica



$K_{eq} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ quando si è in condizioni di equilibrio $v_d = v_i$

se $v_d = K_d[\text{H}_2][\text{I}_2]$ e $v_i = K_i[\text{HI}]^2$ si avrà $k_d/k_i = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K$

Se si espone la reazione ai raggi U.V. si ha un aumento della velocità di reazione perché $\text{I}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{I}$ ed il meccanismo è:



La somma delle tre reazioni porta alla reazione totale iniziale la cui $K_{\text{tot}} = K$ prodotto delle K_1 K_2 e K_3 :

$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{[\text{I}]^2 [\text{H}_2\text{I}] [\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] [\text{I}] [\text{H}_2] [\text{H}_2\text{I}] [\text{I}]} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K$$

Reazione Multistadio:

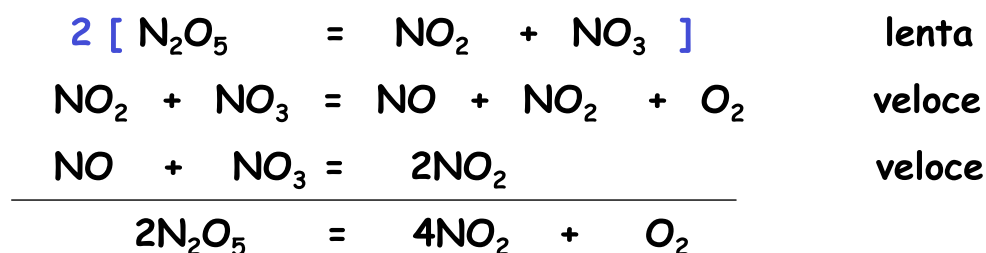


Legge cinetica sperimentale: $V = K[\text{N}_2\text{O}_5]^1$

Se avvenisse per scontro di due molecole di N_2O_5 si avrebbe $V = K[\text{N}_2\text{O}_5]^2$

Questa discrepanza presuppone una reazione monomolecolare così ipotizzata:

Meccanismo della reazione:



Lo stadio più lento determina la velocità di reazione. Il primo stadio (lento) è monomolecolare e quindi la reazione totale ha velocità del **I ordine**

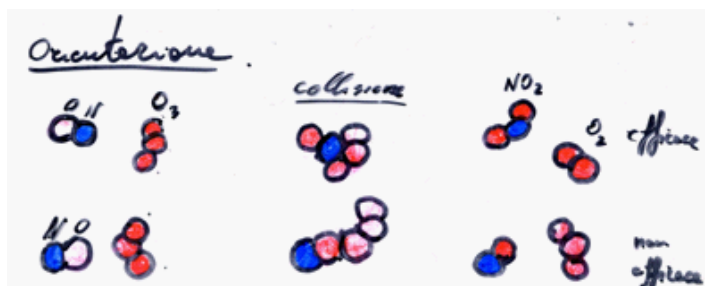
MECCANISMO DI REAZIONE

Il meccanismo di una reazione definisce come avviene una reazione.

Perché una reazione avvenga (a parte quelle di decomposizione) le molecole dei reagenti devono

1. incontrarsi tra loro
2. produrre urti efficaci
3. E perché gli urti siano efficaci devono avvenire con:

- giusta orientazione e
- sufficiente energia



Il meccanismo viene definito attraverso la misura della relazione tra la velocità di reazione e la concentrazione (leggi cinetiche)

Se lo scontro efficace tra due molecole non porta ai prodotti ma a molecole intermedie, allora la reazione totale avviene a stadi.

L'insieme degli stadi definisce il **meccanismo** della reazione.

La velocità di una reazione e la temperatura

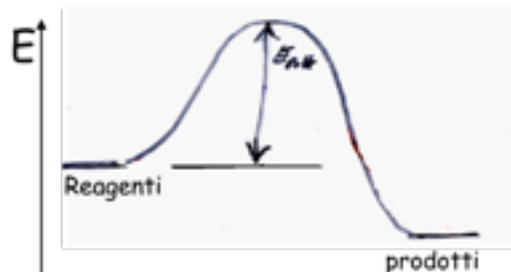
La velocità di una reazione dipende in definitiva dalla probabilità che avvengano urti efficaci tra due molecole di reagenti.

Tale probabilità dipende dalla concentrazione delle particelle (come dimostra la legge cinetica) ed inoltre, a parità di concentrazione, sia il numero di urti che l'efficacia di ogni singolo urto dipendono dall'energia cinetica delle particelle che si trovano nell'ambiente di reazione.

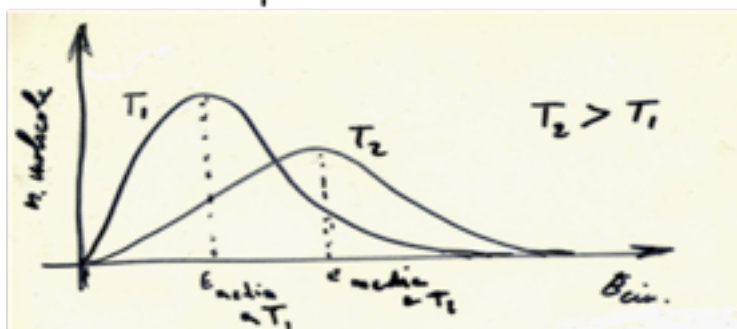
L'energia cinetica è direttamente legata alla temperatura e quindi la velocità di una reazione dipende direttamente dalla temperatura.

Quando la temperatura è sufficiente perché sia alta la probabilità che gli urti siano efficaci allora la reazione avviene velocemente e l'energia cinetica legata a questa temperatura si chiama

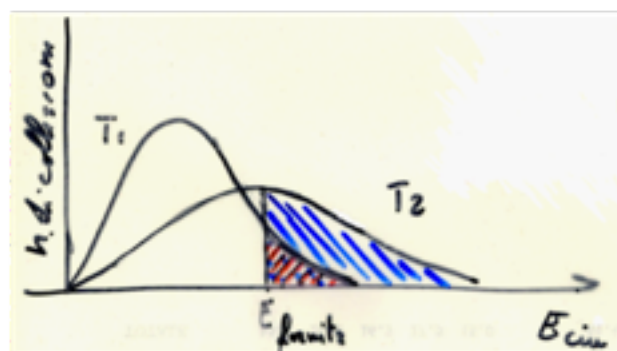
Energia di Attivazione



Energia Cinetica- Temperatura



Energia di attivazione- Temperatura



Equazione di Arrhenius

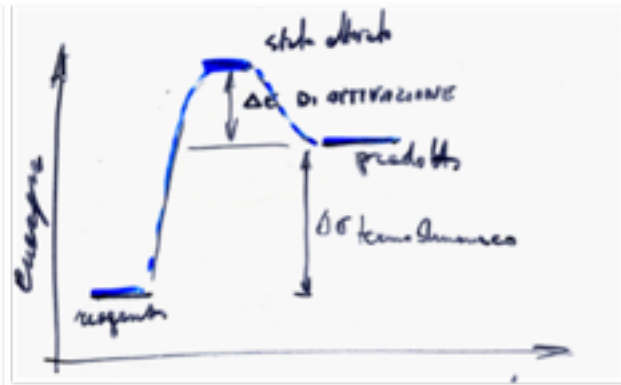
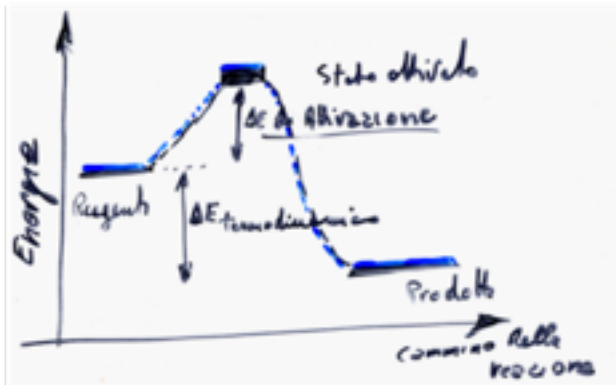
Equazione di Arrhenius

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2.30 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

→ energia di attivazione

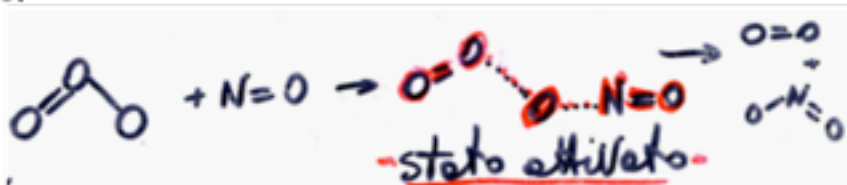
k_1, k_2 costanti di velocità
a T_1 e T_2 cost. dei gas

ENERGIA DI ATTIVAZIONE



Stato attivato:

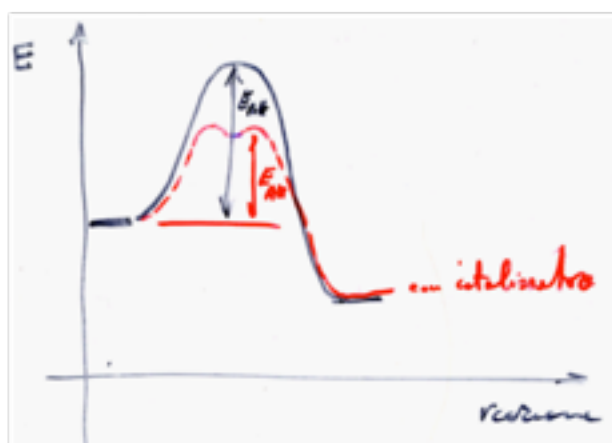
Al momento della collisione alcuni legami delle molecole dei reagenti devono indebolirsi fino a rompersi. L'energia che serve per arrivare a questa situazione deve essere fornita dalle molecole al momento dell'urto. A questo punto iniziano a formarsi i legami dei prodotti (stato attivato). A questo punto l'Energia fornita dall'ambiente corrisponde all' E_{Att} ed è sufficiente per rendere gli urti efficaci, così la reazione avverrà velocemente.



CATALIZZATORI

Sostanze che aumentano la velocità di una reazione.

Meccanismo: I catalizzatori abbassano l'Energia di attivazione.



Intervengono modificando lo stato attivato, ovvero cambiano il meccanismo della reazione formando un nuovo stato attivato a minor energia.

Infatti :

1. Non appaiono nella reazione
2. Non sono consumati nella reazione
3. Entrano ed escono in uno stadio della reazione favorendola nel suo processo.

Catalizzatori omogenei

Nella stessa fase in cui avviene la reazione

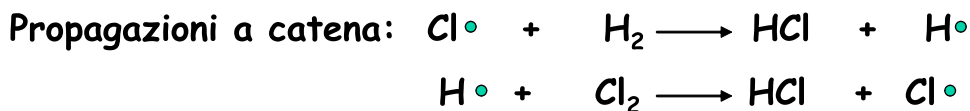
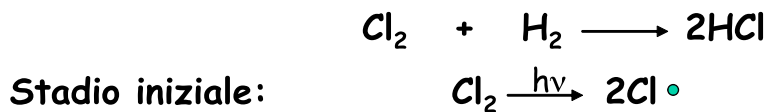
Catalizzatori biologici: enzimi.

Catalizzatori eterogenei

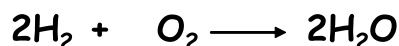
Di solito solidi (leghe metalliche)

Reazioni a catena

Sono reazioni multistadio che devono essere innescate: catalizzatore iniziale.

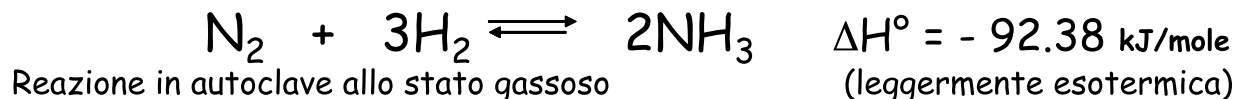


Meccanismo simile per la reazione:



Con formazione iniziale di radicali H^\bullet prodotti anche da una fiamma.

Produzione dell'AMMONIACA - Metodo Haber



Condizioni ottimali: $T = 400\text{-}500^\circ\text{C}$
 $P = 200\text{-}300 \text{ Atm}$
Uso di un catalizzatore (lega metallica)

La temperatura è mantenuta alta perché la reazione è lenta (meccanismo multi stadio)

La pressione si mantiene alta perché un aumento di pressione totale fa sì che, per il principio di Lechatelier, il sistema si sposti verso la formazione di più ammoniaca, visto che nella trasformazione reagenti-prodotti le molecole nel sistema passano da 4 a 2, così opponendosi all'aumento di pressione.

Il catalizzatore fa aumentare la velocità di reazione alla temperatura più bassa possibile. La temperatura alta infatti, pur velocizzando la reazione, fa spostare il sistema verso i reagenti poiché la reazione è esotermica. Ad alta temperatura infatti si arriva più velocemente alla situazione di equilibrio, ma esso è più spostato verso i reagenti e quindi la resa in ammoniaca è molto bassa.