

cinetica chimica

VELOCITÀ DI REAZIONE

una reazione chimica è tanto più rapida quanto più reagente si consuma, o quanto più prodotto si forma, nell'unità di tempo

v = quantità di reagente trasformato (consumato) : tempo impiegato per la trasformazione (consumarlo)

reazioni in fase gassosa o in soluzione > quantità dei reagenti espressa come concentrazione (al procedere della reazione diminuisce la concentrazione dei reagenti, aumenta quella dei prodotti)

v = variazione della concentrazione molare dei reagenti o dei prodotti nell'intervallo di tempo

decrece nel tempo

determinabile sperimentalmente

(misurando nel tempo la variazione di

- massa del sistema
- colore della soluzione
- volume gas prodotto
- pressione

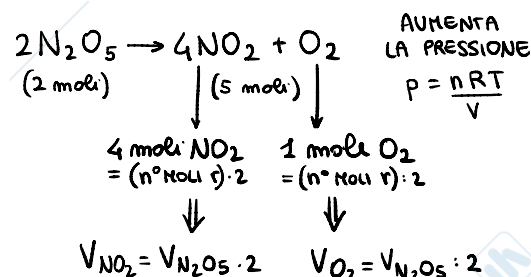
$$v = - \frac{\Delta[R]}{\Delta t} \quad \text{or} \quad v = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \quad (\text{in s})$$

$\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$

$$\Delta[R] = [R]_f - [R]_i < 0$$

velocità media di decomposizione in ciascun intervallo di tempo

> velocità istantanea (nella derivata dell'intervallo)



(le velocità di reazione stanno tra loro come i coefficienti stechiometrici)

$$\frac{\text{conc}}{t} = \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

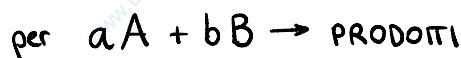
TEMPO	$[\text{N}_2\text{O}_5]$
t_1 0 s	→ 0,11
t_2 400 s	→ 0,048
↓	↓
$\Delta t = t_2 - t_1$	$\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]$
400 s	-0,062

$$v = - \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = - \frac{-0,062}{400} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} = 1,55 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

EQUAZIONE CINETICA

relazione matematica che descrive come varia la velocità di reazione v al variare della concentrazione molare dei reagenti

determinati SPERIMENTALMENTE, \neq COEFF. STECHIOM.



$$v = k [A]^n \cdot [B]^m$$

Costante SPECIFICA di velocità

specifica di ogni reazione

= VELOCITÀ della REAZIONE

quando la concentraz dei reagenti è 1M

CONCENTRAZIONI MOLARI mol/L

ORDINE DI REAZIONE

Somma degli esponenti (determinati sperimentalmente) a cui sono elevate le concentrazioni dei reagenti che compaiono nell'equazione cinetica

reazioni di ordine zero > eq. cinetica $v = k$

velocità indipendente dalla concentrazione del reagente, velocità costante

reazioni di 1° ordine > eq. cinetica $v = k [A]$

tempo di dimezzamento costante, velocità direttamente proporzionale alla concentrazione del reagente

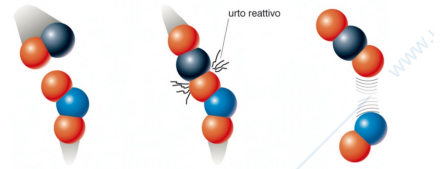
reazioni di 2° ordine > eq. cinetica $v = k [A]^2$ o $v = k [A][B]$

concentrazione del reagente dei cresce meno rapidamente nel tempo, velocità proporzionale al quadrato della concentrazione

TEORIA DEGLI URTI

La modalità principale per cui avvengono le trasformazioni chimiche viene spiegata attraverso la teoria degli urti.

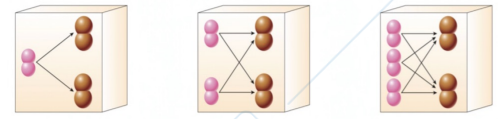
Le molecole dei reagenti possono scambiarsi gli atomi e dare luogo ai prodotti solo se, urtandosi, vengono in reciproco contatto.



La teoria degli urti spiega quindi l'effetto della concentrazione sulla velocità di reazione:

maggiore è la concentrazione, più possibilità hanno le molecole di urtarsi e quindi maggiori sono le probabilità che la reazione avvenga.

> aumenta tra il numero di urti tra le molecole, anche se la percentuale di mortificarci rimane la stessa



al crescere della temperatura cresce anche l'energia cinetica media delle molecole del reagente: le molecole di gas sono agitate calmato termico, si muovono più velocemente, urtandosi

> aumenta il numero di urti

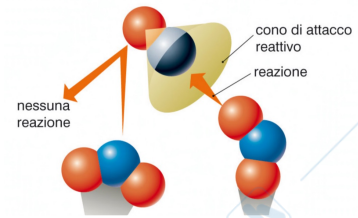
> aumenta la frazione di urti efficaci

l'aumento della superficie di contatto espone un maggior numero di molecole all'ambiente di reazione > aumento del numero di urti

non tutti gli urti sono efficaci ai fini della formazione dei prodotti, gli urti efficaci sono solo una piccola percentuale degli urti totali

un **urto è efficace (reattivo)** se rispetta contemporaneamente queste 2 condizioni :

- orientazione appropriata delle collisioni
- energia sufficiente per dare luogo alla trasformazione



> una reazione chimica può avvenire

1) se il numero di urti è abbastanza elevato

2) se questi avvengono con l'orientamento corretto

3) se l'energia è sufficiente a portare gli atomi alla distanza di legame (se l'energia non è sufficiente avviene un urto elastico)

ENERGIA DI ATTIVAZIONE

Le molecole possono reagire soltanto in seguito a uno specifico aumento della loro energia potenziale, definito energia di attivazione E_a : l'energia minima che occorre ai reagenti per rompere alcuni dei loro legami e iniziare una reazione ("barriera da superare")

E_a corrisponde alla differenza di energia tra il livello dei reagenti e lo stato di transizione

Lo **stato di transizione** è la fase della reazione, raggiunta dai reagenti in seguito a un urto efficace, in cui si stanno rompendo i legami dei reagenti e sono in via di formazione i legami tra le molecole dei prodotti, con la formazione di un composto intermedio detto **complesso attivato**.

una volta superato lo stato di transizione, E_a scende di nuovo al livello dei prodotti

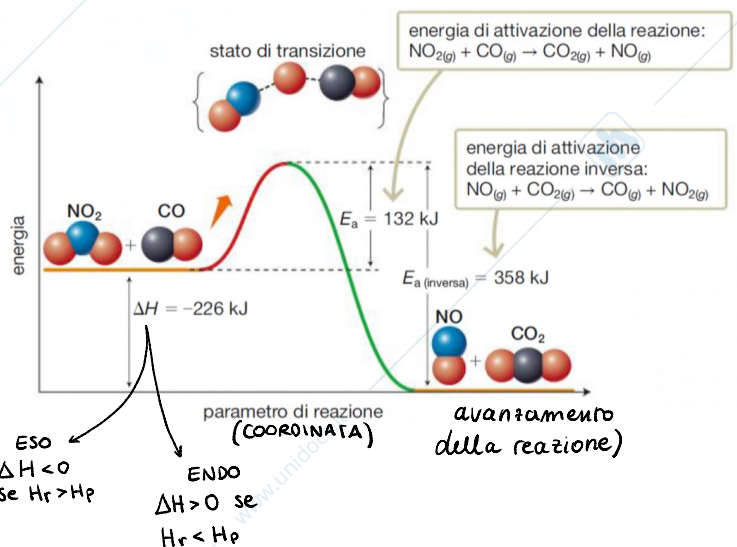
Il dislivello energetico tra i reagenti e i prodotti corrisponde alla variazione di entalpia ΔH .

L'esistenza dell'energia di attivazione spiega l'influenza della temperatura sulla velocità di reazione: all'aumentare della temperatura, aumenta il contenuto energetico delle molecole, ovvero aumenta il numero degli urti efficaci rendendo più veloce la trasformazione.

L'equazione di Arrhenius è la relazione matematica che mette in relazione velocità di reazione e temperatura:

$$K = A e^{-E_a/RT}$$

K : Costante cinetica specifica
 A : Costante specifica di reazione
 $e^{-E_a/RT}$: en attiv
 R : Costante universale dei gas
 T : temp am.

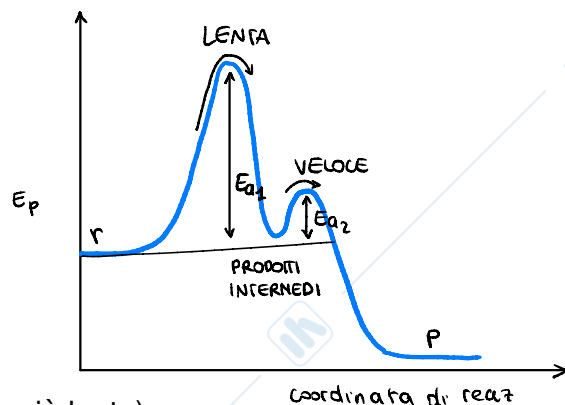


MECCANISMO DI REAZIONE

Il meccanismo di una reazione è la successione degli stadi, o reazioni elementari, attraverso cui i reagenti si trasformano in prodotti.

Lo stadio con la più alta E_a è il più lento (**stadio limitante**)

> determina (limita) la velocità complessiva del processo
> corrisponde alla sua equazione cinetica (quando una reazione procede attraverso una successione di stadi, la sua equazione cinetica corrisponde a quella dello stadio più lento)



La **molecolarità** di una reazione elementare indica il numero di molecole reagenti che vi partecipano. Sono più frequenti le reazioni monomolecolari e dimolecolari rispetto alle trimolecolari, che risultano rare per la scarsa probabilità che tre molecole si urtino contemporaneamente e in modo efficace.

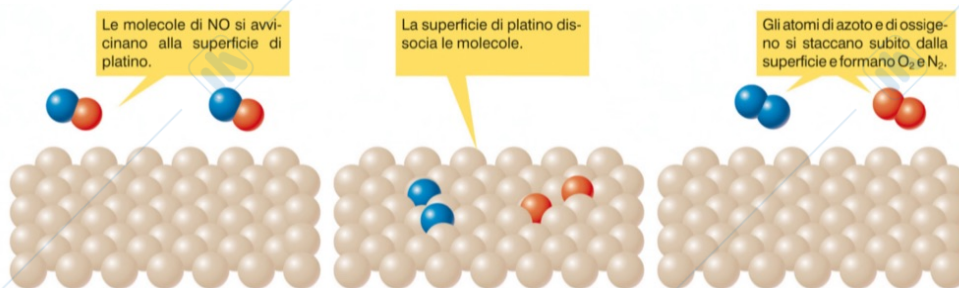
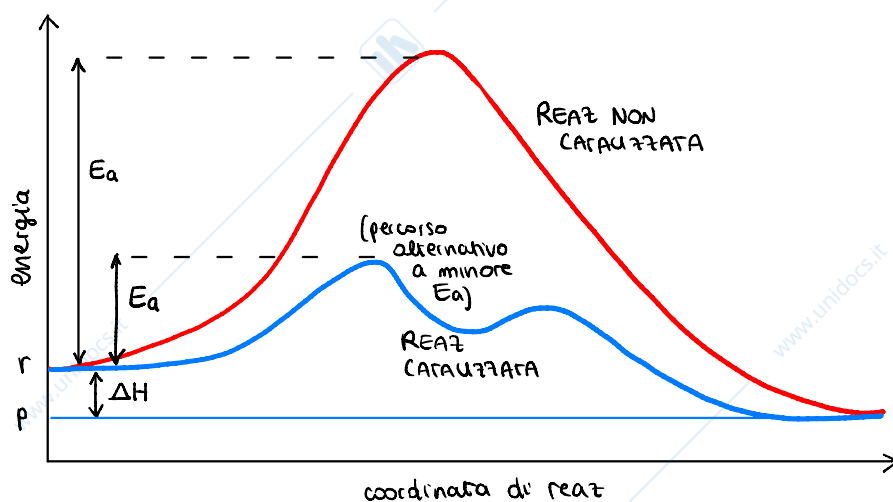
CATALIZZATORE

Un catalizzatore accelera una reazione (aumentare la velocità dello stadio limitante) perché ne abbassa il contenuto di energia di attivazione rispetto al percorso non catalizzato.

I catalizzatori possono essere:

- omogenei se nella stessa fase dei reagenti e dei prodotti;
- eterogenei se in una fase diversa dei reagenti e dei prodotti.

la marmitta catalitica (platino, rodio, palladio) delle automobili contiene catalizzatori che accelerano la trasformazione di NO_x in N_2 e O_2 e degli idrocarburi in combustibili in CO_2 e H_2O



I catalizzatori, a differenza dell'aumento della temperatura, sono altamente specifici, cioè accelerano solo la reazione prescelta.

I catalizzatori più specifici sono gli **enzimi**, proteine che catalizzano le reazioni biologiche nelle cellule degli esseri viventi. La loro presenza rende possibili queste reazioni anche alle basse temperature del nostro organismo.