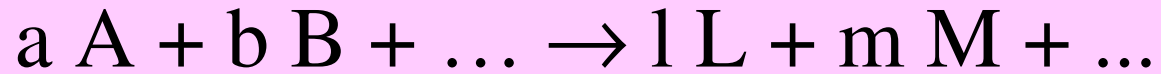


Cinetica chimica

La cinetica chimica studia la velocità con cui avviene una reazione chimica.



Velocità di reazione rispetto al componente i-esimo:

$$v_i = \pm \frac{l}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \pm \frac{d(n_i/V)}{dt} = \pm \frac{dc_i}{dt}$$

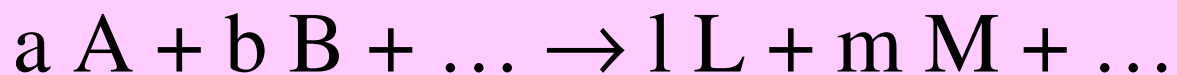
per reazioni che avvengono a V costante

(+) velocità di formazione di un prodotto
(-) velocità di trasformazione di un reagente

La velocità dipende da:

- Concentrazione dei reagenti
- Temperatura
- Catalizzatori

Cinetica chimica - effetto della concentrazione dei reagenti



Equazione cinetica (valida nella fase iniziale):

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \cdot \dots$$

k costante cinetica o velocità specifica; $K = f(T)$
 n_A ordine parziale della reazione rispetto ad A
 n_B ordine parziale della reazione rispetto a B
 $n = n_A + n_B + \dots$ ordine totale della reazione

In generale

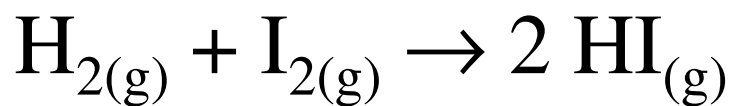
$$n_i \neq \nu_i$$

coefficiente stechiometrico

L'equazione cinetica rappresenta la velocità della reazione in funzione della concentrazione dei reagenti. Non è legata alla stechiometria della reazione chimica, ma al meccanismo di reazione. Se esso non è noto a priori, non è possibile scrivere l'equazione cinetica.

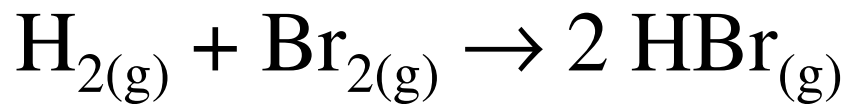
Cinetica chimica - Equazioni cinetiche e ordini di reazione

meccanismo semplice: $n_i = \nu_i$



$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

meccanismo complesso: $n_i \neq \nu_i$



$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k''\frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Dall'ordine della reazione dipendono le dimensioni della costante cinetica K

$$\frac{[C]}{[t]} = [k] \cdot [C]^{(n_A + n_B + \dots) = n}$$
$$[k] = \frac{[C]}{[t] \cdot [C]^n} = [C]^{1-n} [t]^{-1}$$

K può essere determinato dall'integrazione dell'equazione cinetica:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \dots$$

Cinetica chimica - Reazioni del primo ordine



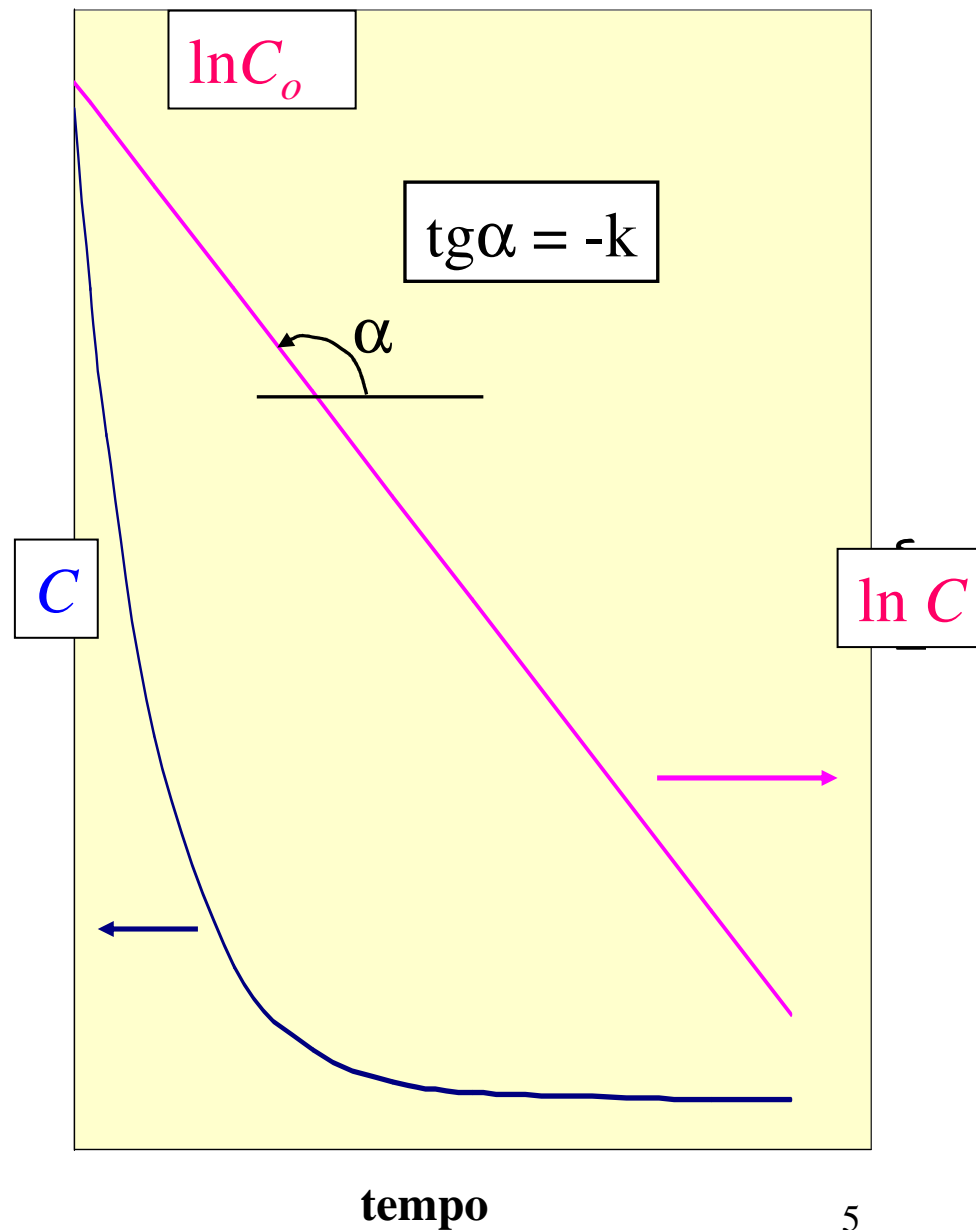
$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad -\frac{dC}{C} = kdt$$

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -k \int_{t_0}^t dt$$

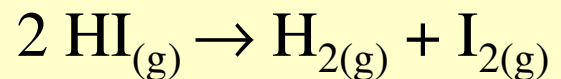
$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt$$

$$C = C_0 e^{-kt}$$

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$



Cinetica chimica - Reazioni del secondo ordine: $2A \rightarrow B+C$ o $A+B \rightarrow C+D$

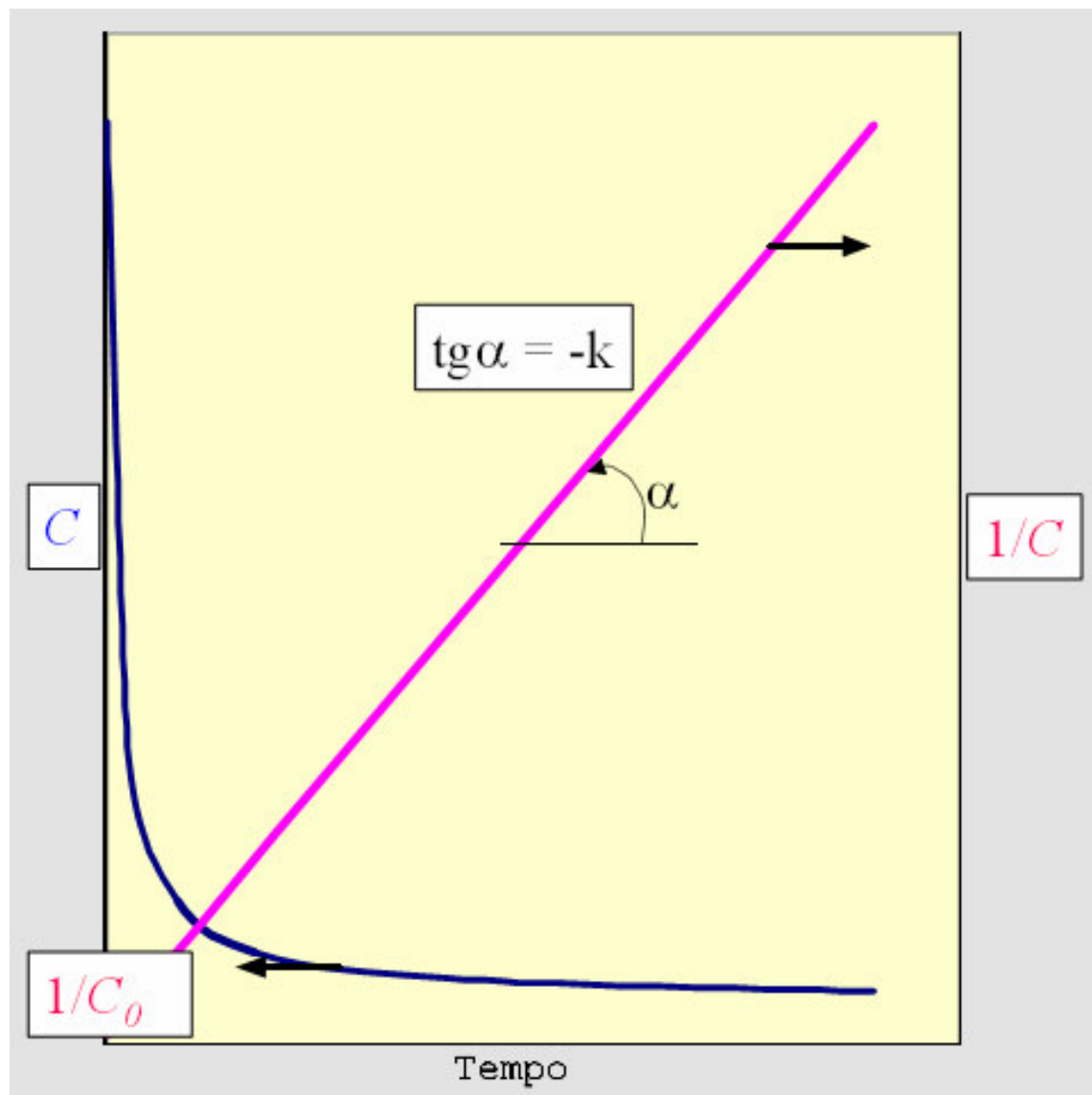


$$-\frac{dC}{dt} = kC^2$$

$$-\frac{dC}{C^2} = k dt$$

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = k \int_{t_0}^t dt$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$$

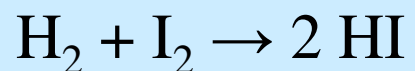


Cinetica chimica -Meccanismi di reazione

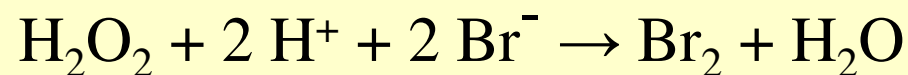
Meccanismo di reazione: insieme di processi elementari nei quali le molecole dei reagenti si trasformano in quelle dei prodotti

MECCANISMO

semplice: la reazione avviene in un unico stadio. I singoli processi elementari sono tutti identici.



complesso: la reazione avviene attraverso una concatenazione di più stadi. I singoli processi elementari sono di vario tipo

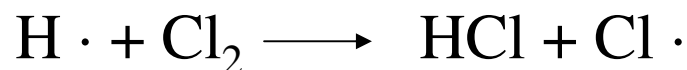
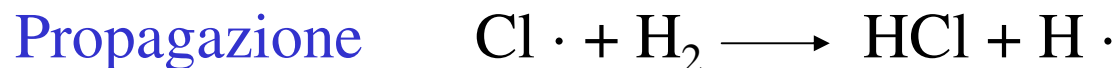
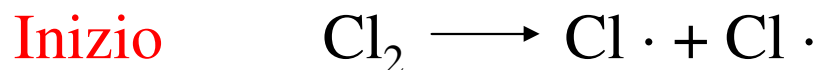


La velocità della reazione è determinata dalla velocità dello stadio lento

Meccanismo a catena


Meccanismo complesso caratterizzato da tre tipi differenti di processi elementari:

1. formazione di un centro attivo (atomo, ione o radicale)
2. reazione del centro attivo con le molecole presenti nei reagenti (processo di propagazione della catena)
3. eliminazione del centro attivo (interruzione della propagazione della catena)



I singoli processi elementari sono classificati in base alla loro *molecolarità*

cioè numero di particelle che vi prendono parte (molecole, ioni, radicali)

✓ **monomolecolari**  processi a cui partecipa solo una particella

✓ **bimolecolari**  processi a cui partecipano due particelle

✓ **trimolecolari**  processi a cui partecipano tre particelle

Cinetica chimica

Reazione chimica



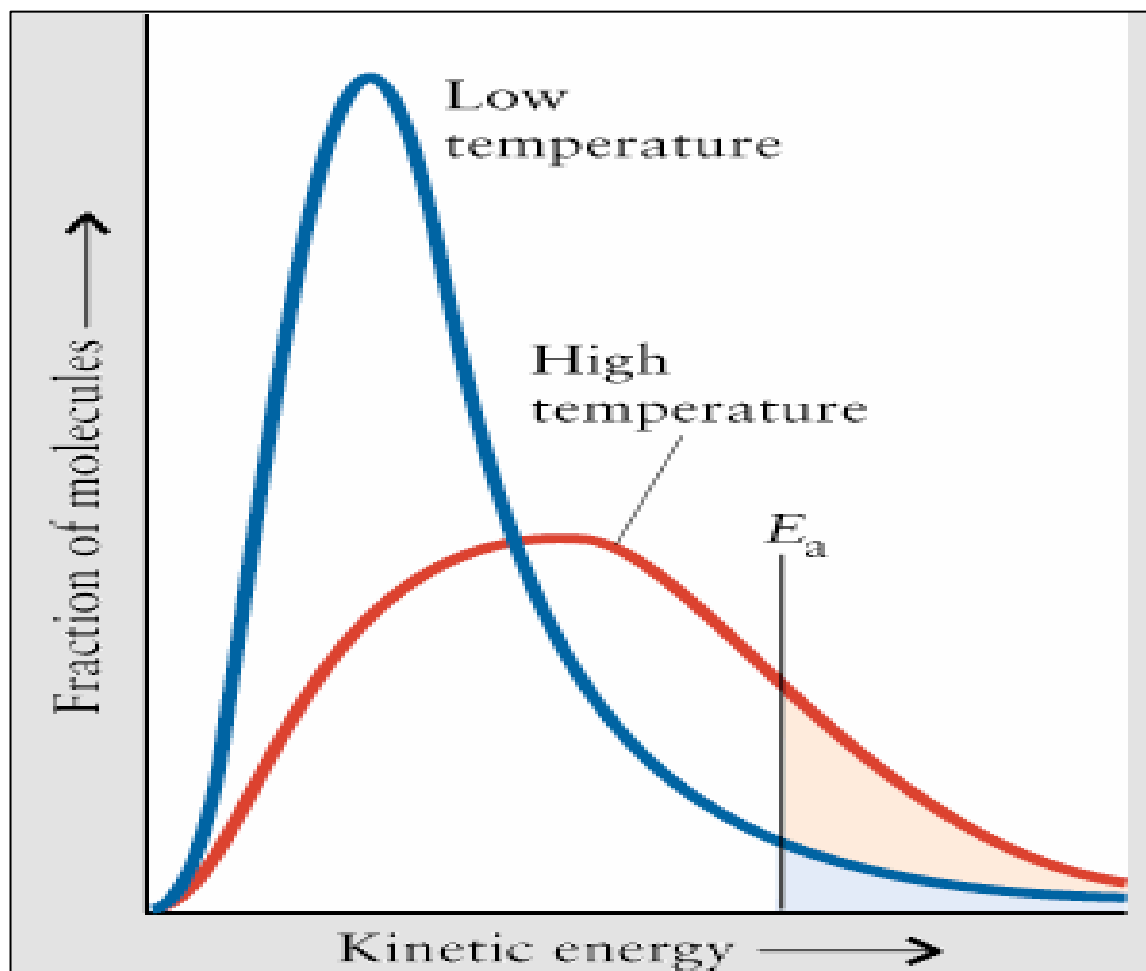
Urti fra molecole (atomi)

velocità specifica

$$k = \text{fattore di frequenza} \cdot \text{fattore sterico} \cdot \text{fattore energetico}$$

Z : frequenza degli urti (n° totale di urti per molecola in un secondo). Dipende dalla concentrazione e da $T^{1/2}$

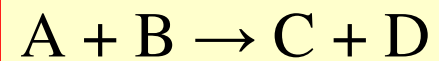
Cinetica chimica - Effetto della temperatura



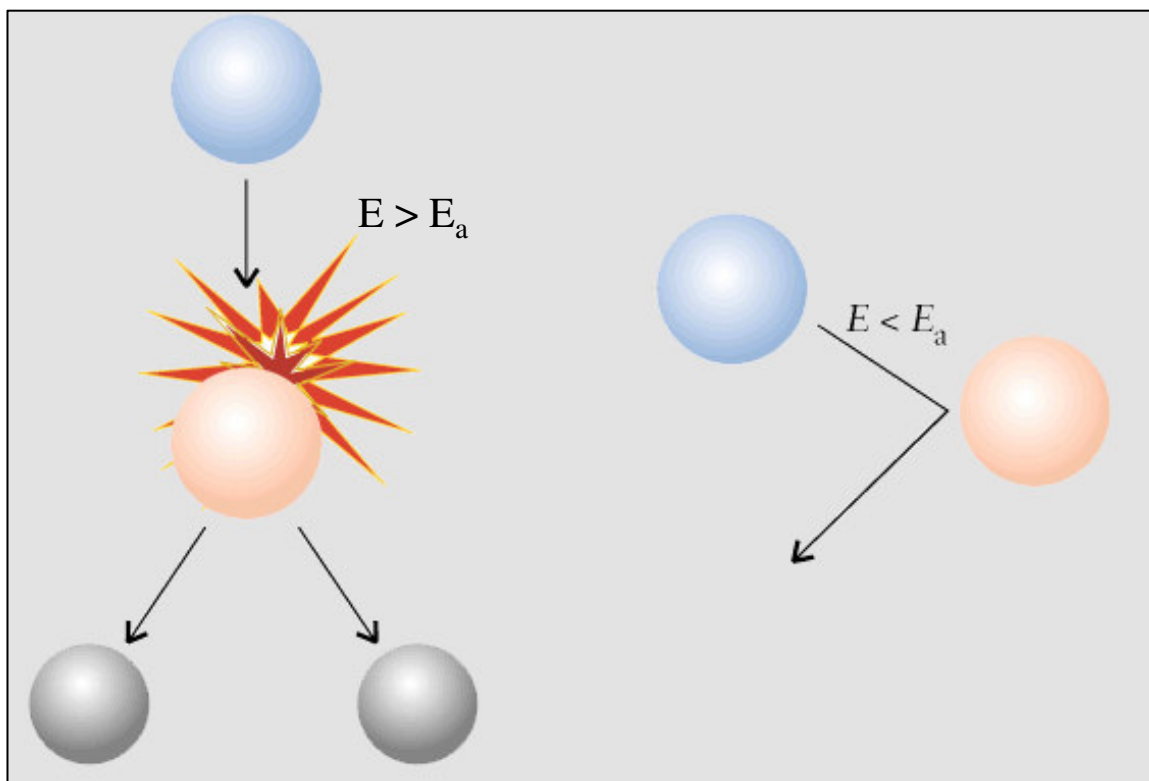
Cinetica chimica - Effetto della temperatura

Fattore energetico:

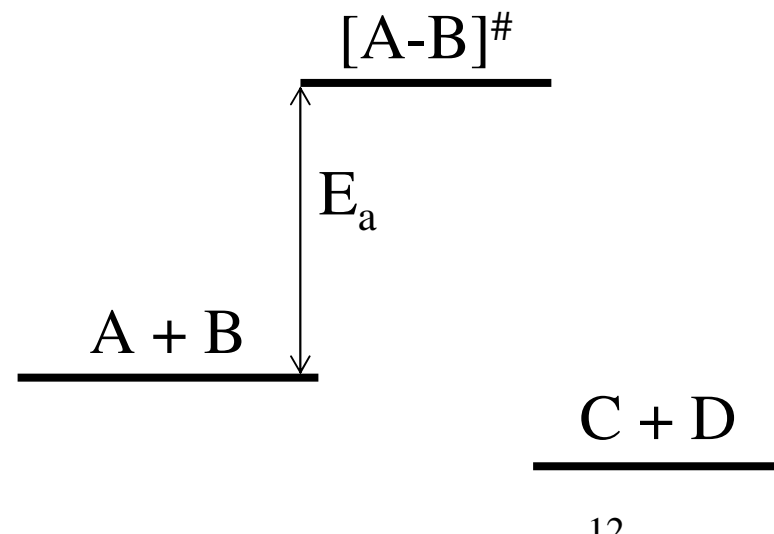
$$e^{-E_a/RT}$$



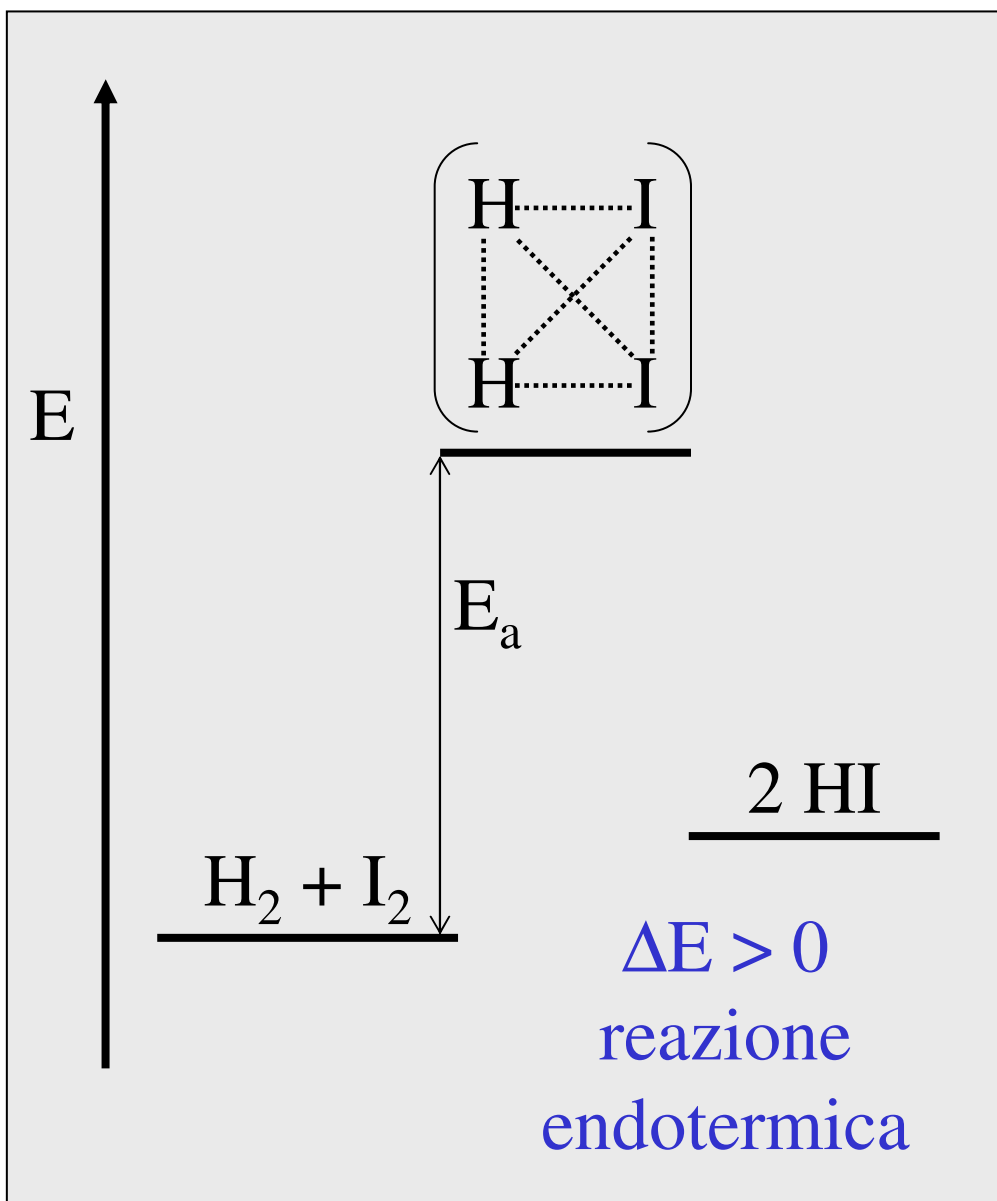
Complesso Attivato
(stato di transizione)



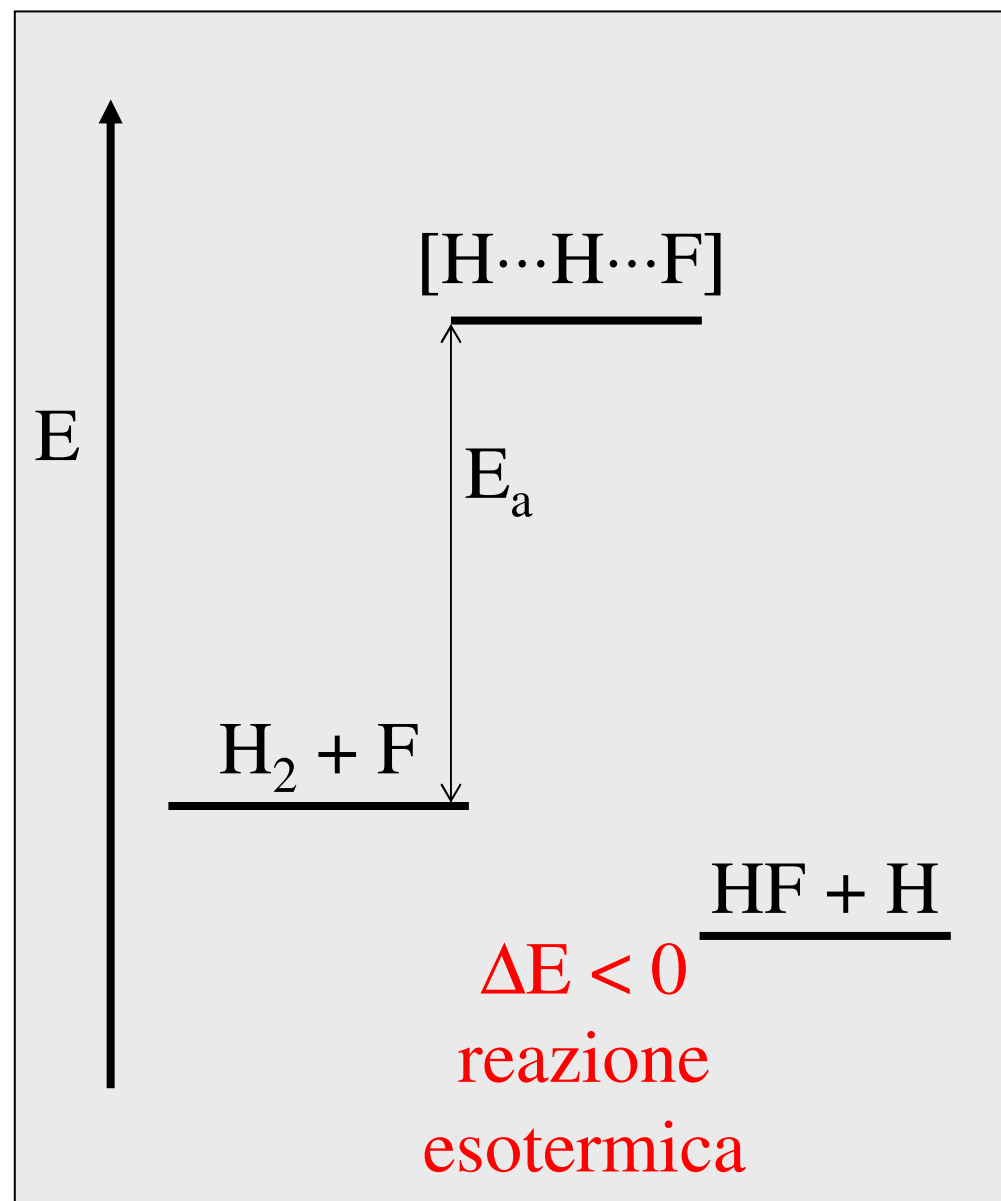
E



Cinetica chimica - Effetto della temperatura



$$E_{\text{prodotti}} > E_{\text{reagenti}}$$



$$E_{\text{prodotti}} < E_{\text{reagenti}}$$

Cinetica chimica - Fattore sterico

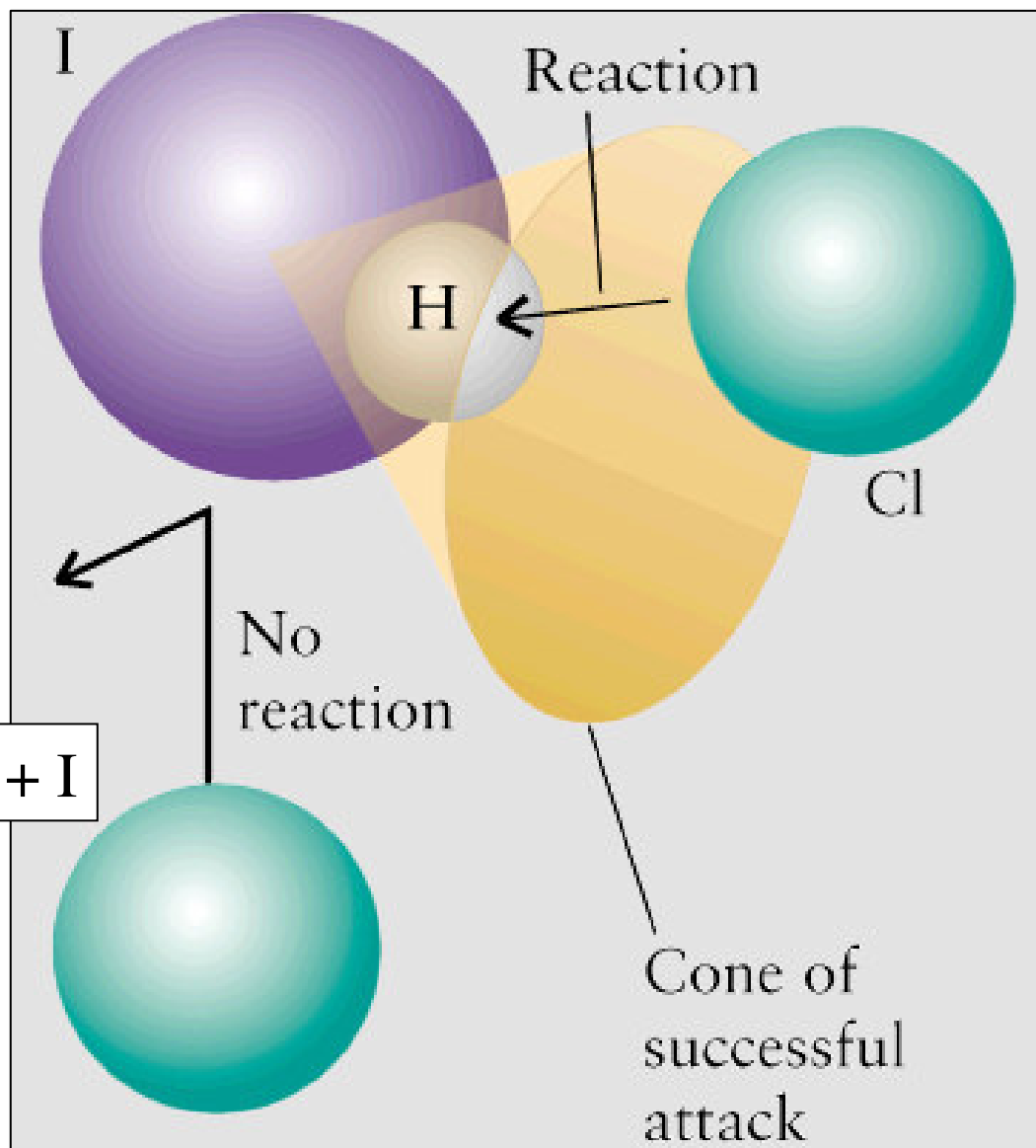
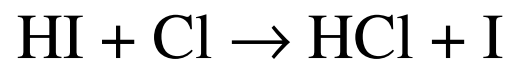
p: fattore sterico



probabilità che l'orientazione
relativa delle molecole sia
corretta.



dipende dalla complessità
molecolare



Cinetica chimica - Effetto della temperatura

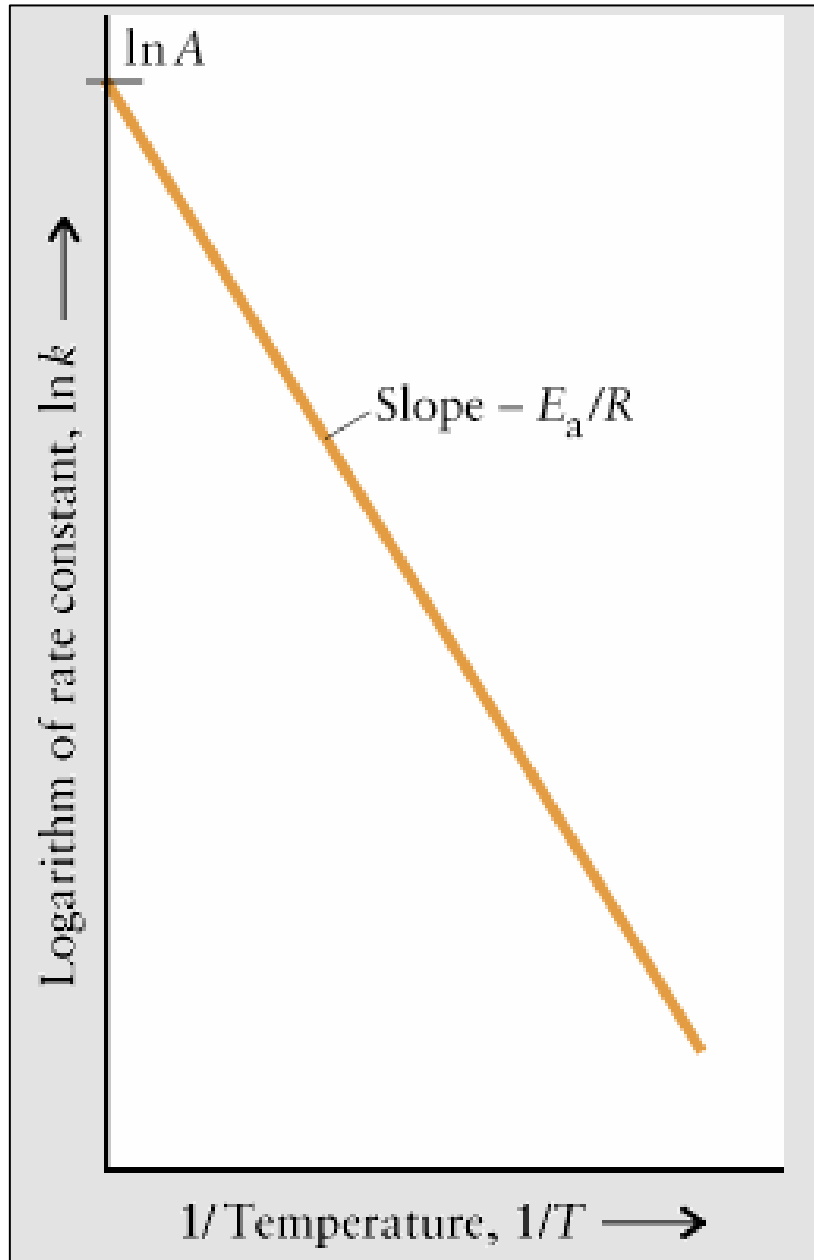
Equazione di Arrhenius

$$k = Z \cdot p \cdot e^{-E_a/RT}$$

La *velocità specifica* di una reazione aumenta
all'aumentare di T

Le reazioni caratterizzate da elevate E_a sono lente.
Avvengono a velocità apprezzabili solo ad alta T

Cinetica chimica - Calcolo dell'energia di attivazione



Equazione di Arrhenius

$$k = Z p e^{-E_a/RT}$$

$$\ln K = \underbrace{\ln(Z \cdot p)}_A - \frac{E_A}{RT}$$

Cinetica chimica - Energia di attivazione

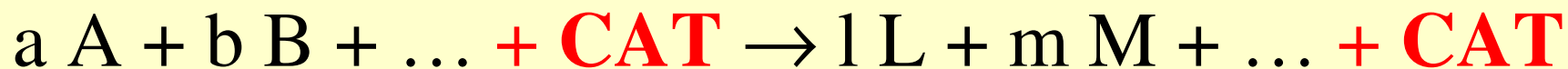
Reazione	E_A (kJ/mol)
$\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$	5.0
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	10.5
$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	26.8
$\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$	84.9
$\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$	132

Cinetica chimica - Effetto del catalizzatore

CATALIZZATORI

Catalizzatori positivi: sostanze che fanno aumentare la velocità di una reazione

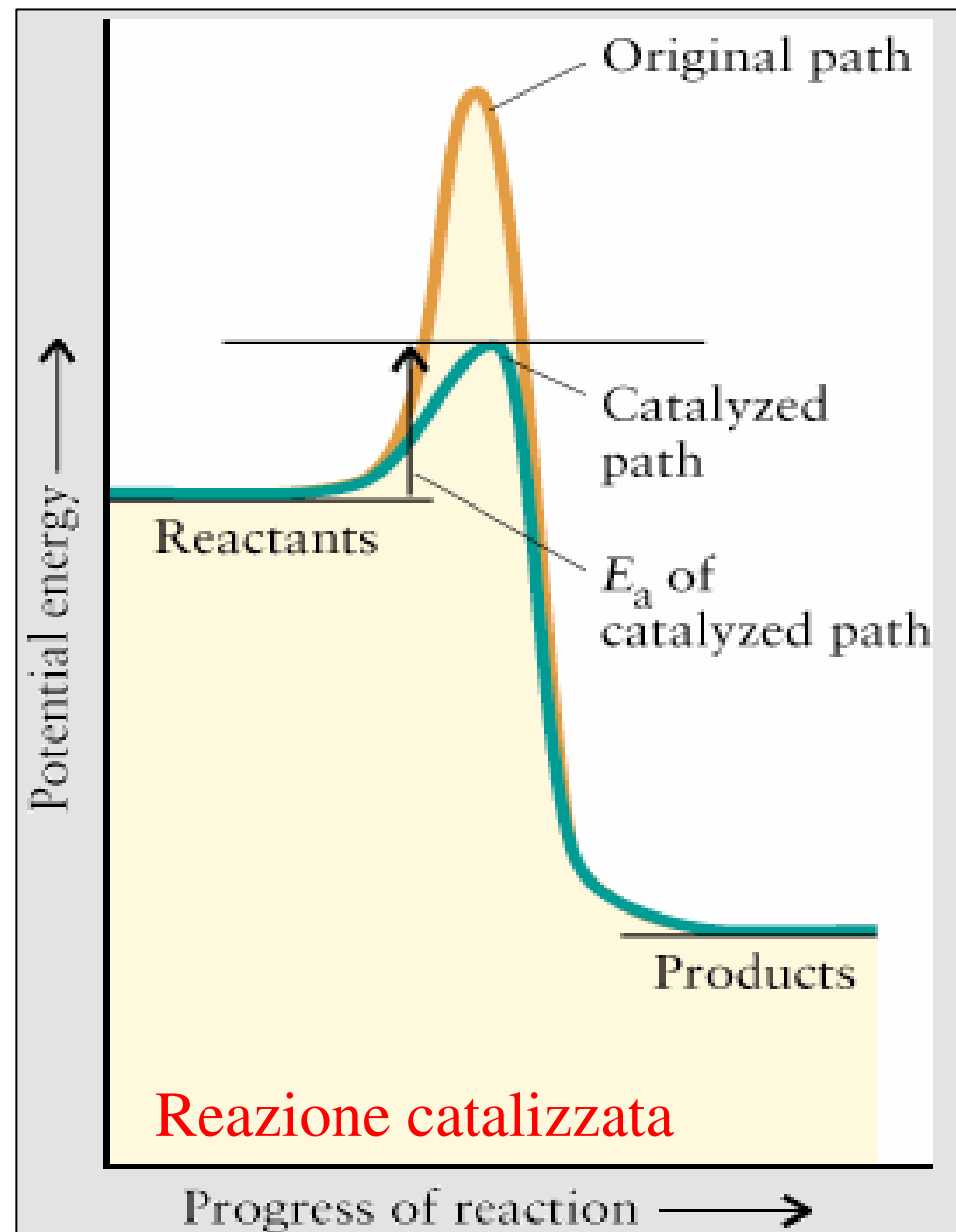
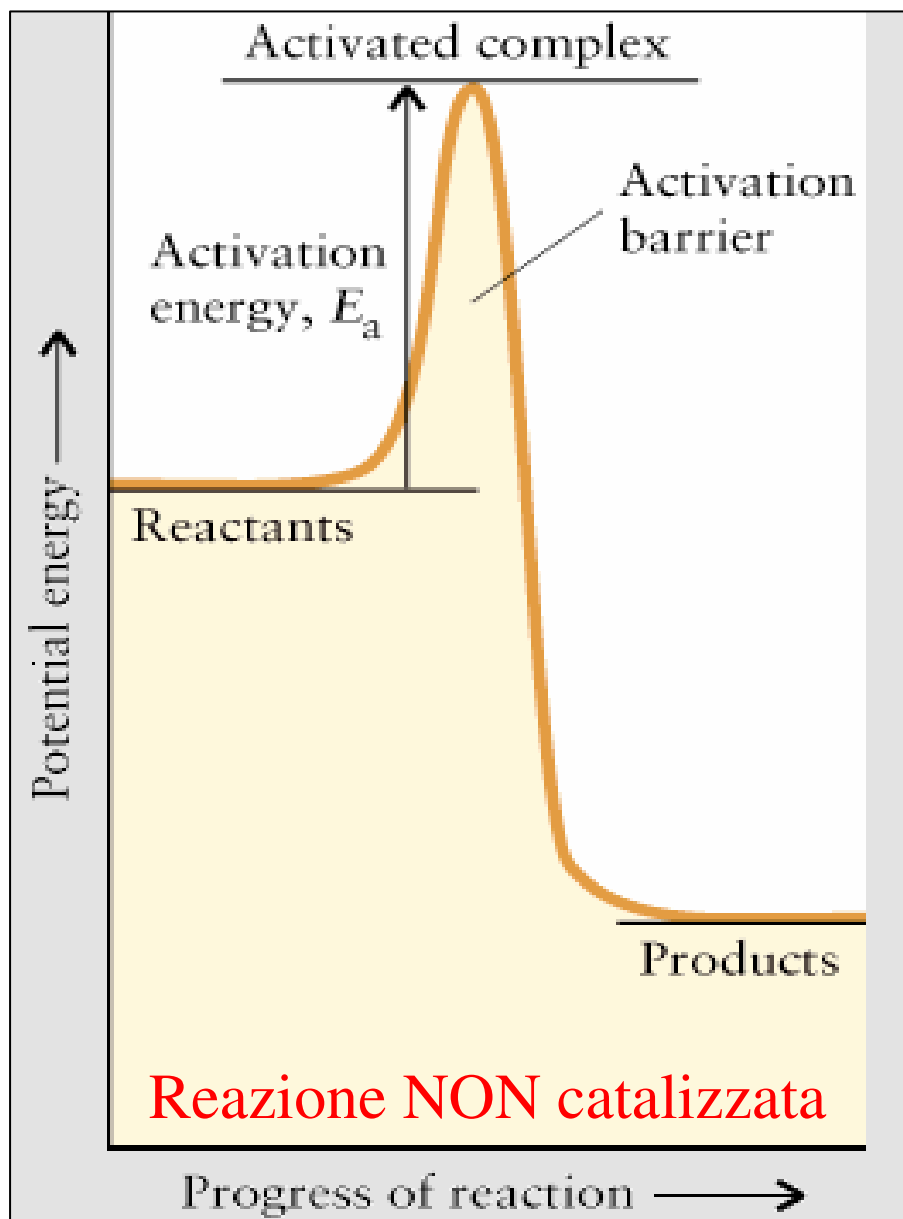
Catalizzatori negativi: sostanze che fanno diminuire la velocità di una reazione
(**inibitori**)



I catalizzatori

- non sono specificati nella stechiometria della reazione;
- rimangono inalterati al termine della reazione;
- non variano la RESA della reazione;
- modificano il meccanismo della reazione in termini di struttura del complesso attivato;
- sono aggiunti in piccole quantità.

Cinetica chimica - Effetto del catalizzatore



Cinetica chimica - Effetto del catalizzatore

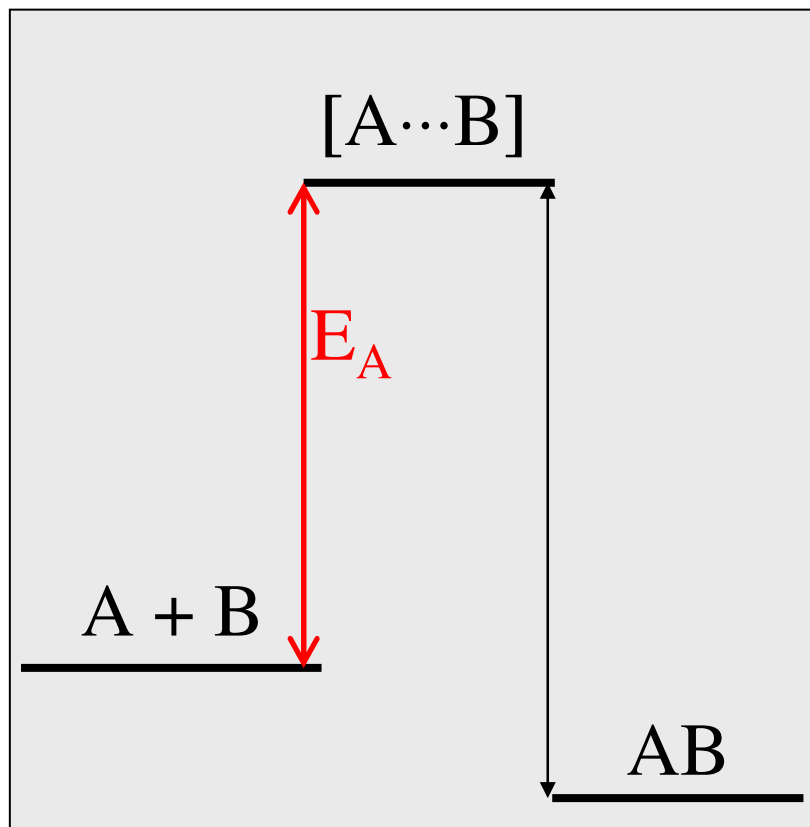
CARATTERISTICHE DI UN CATALIZZATORE

- ◆ **Attività** è espressa in n° di moli di reagente trasformato nell'unità di tempo rispetto all'unità di massa del catalizzatore. Deve essere molto alta perché i catalizzatori possano essere usati in basse concentrazioni (essi sono molto costosi)
- ◆ **Selettività** solo la velocità della reazione desiderata deve aumentare o diminuire
- ◆ **Stabilità** il catalizzatore deve conservare le sue proprietà resistendo ai “veleni” e alle condizioni di processo (alte temperature e/o alte pressioni)

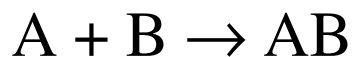
Cinetica chimica - Catalisi OMOGENEA

Il catalizzatore si trova nella stessa fase (liquida o gassosa) in cui si trovano reagenti e prodotti

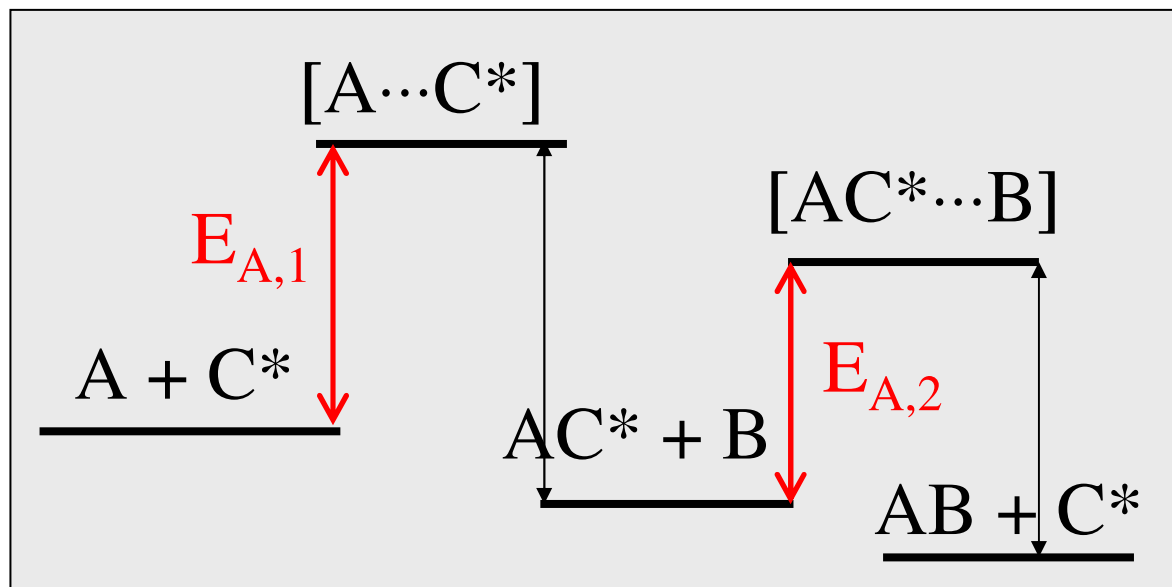
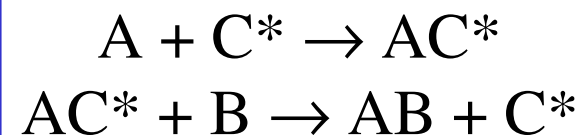
Si formano prodotti intermedi con energie di attivazione più basse



Reazione NON catalizzata

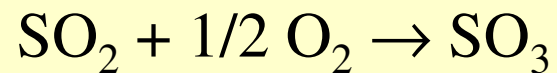


Reazione catalizzata

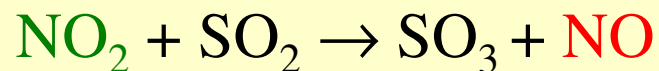


Cinetica chimica - Catalisi OMOGENEA

Reazione **NON catalizzata** in fase gas



Reazione **catalizzata (catalizzatore NO)** in fase gas

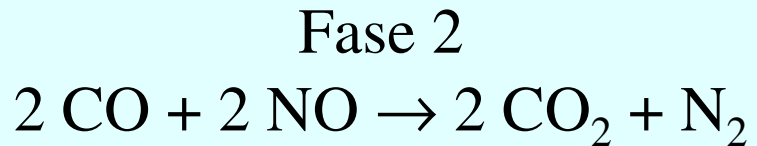


NO_2 è l'intermedio

Cinetica chimica - Catalisi ETEROGENEA

Il catalizzatore si trova in una fase diversa da quella in cui si trovano reagenti e prodotti

Fase 1
Adsorbimento
reagenti



Fase 3
Desorbimento
prodotti

