

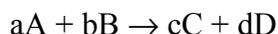
**Appunti tratti dal corso di Chimica tenuto dalla
prof.ssa E. Vismara per gli studenti dei D.U. in
Ing. Elettronica, Informatica, Biomedica, delle Telecomunicazioni
A.A. 1999-2000**

3. Cinetica.



Velocità di reazione

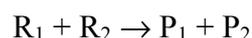
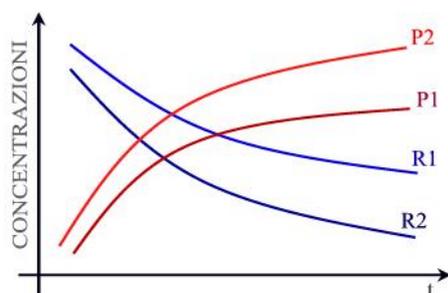
La cinetica riguarda la velocità con cui avviene una reazione. Ci sono infatti reazioni con spontaneità molto elevata ma estremamente lente. La velocità di una reazione chimica è legata alla variazione di una concentrazione nel tempo:



def.
$$v = \left| \frac{dC_X}{dt} \right| = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \left| \frac{\Delta C_X}{\Delta t} \right|$$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

La posizione dell'equilibrio e la velocità caratterizzano una reazione chimica. La posizione dell'equilibrio dipende solo dallo stato iniziale e da quello finale (*termodinamica*). La velocità di una reazione chimica è invece funzione del **meccanismo**, ovvero di come la reazione va dai reagenti ai prodotti (*cinetica*). La prima cosa che deve avvenire in una reazione chimica dal punto di vista microscopico è l'urto tra le molecole reagenti; dopo l'urto le molecole possono o riprendere autonomamente il loro moto senza subire variazioni, oppure le differenti molecole possono scomporsi in modo che gli atomi possano ricombinarsi ricreando nuovi legami. Se avvengono pochi urti oppure questi sono per lo più inefficaci allora la reazione sarà molto lenta. Sperimentalmente si può notare che la velocità di formazione dei prodotti è alta inizialmente per poi abbassarsi via via. La velocità è dunque funzione della stessa concentrazione.



In generale abbiamo: $aA + bB \rightarrow \text{prodotti}$

Sperimentalmente si ottiene:

$$v_T = k_T \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

m è l'ordine di reazione di A ed n l'ordine di reazione di B, essi non coincidono necessariamente con i rispettivi coefficienti stechiometrici a e b ; la somma $a+b$ è invece l'ordine di reazione totale. Una reazione può avvenire in seguito ad un unico urto o più urti, a seconda che sia elementare o meno. Se la reazione è elementare allora l'ordine dei reagenti coincide con i coefficienti stechiometrici, cioè $m=a$ e $n=b$; altrimenti m e n sono il frutto di tanti atti elementari.

Quando si scrive la stechiometria di una reazione ci possono essere due possibilità:

- *Reazioni in un unico stadio* - reazioni elementari che coincidono con l'equazione stechiometrica.
- *Reazioni a più stadi* - reazioni complesse in più stadi elementari la cui somma dà l'equazione stechiometrica. In questo caso m e n sono dati sperimentali.

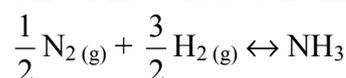
Nelle reazioni elementari l'ordine di reazione coincide con la somma dei coefficienti stechiometrici.

Es. Reazioni elementari:



Si definisce *molecolarità* di un singolo stadio il numero di molecole effettivamente coinvolto nell'atto reattivo. Per una reazione elementare ordine di reazione e molecolarità coincidono. Per ogni reazione anche complessa, si può cercare di individuare gli stadi che la compongono.

Es. Sintesi industriale dell'ammoniaca



Termodinamica: $\Delta H^\circ = -11 \frac{kcal}{mol}$

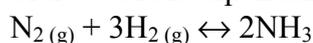
Costante di equilibrio:
$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{H_2}^{\frac{3}{2}}}$$

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_{NH_3}}{R \cdot T^2} = -\frac{11 \frac{kcal}{mol}}{R \cdot T^2}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{(298 K)R} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \Rightarrow \Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ - 298 \cdot \Delta S^\circ$$

Si trova ora la dipendenza dell'equilibrio dai rapporti tra i reagenti:



$$P(NH_3) = P \cdot \chi(NH_3) \quad (\chi: \text{frazioni molari})$$

$$P(N_2) = P \cdot \chi(N_2)$$

$$P(H_2) = P \cdot \chi(H_2)$$

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} = \frac{1}{P^2} \frac{\chi_{NH_3}^2}{\chi_{N_2} \cdot \chi_{H_2}^3} = \frac{1}{P^2} \cdot C$$

Pensiamo ora di voler raddoppiare la pressione da 1 atm a 2 atm:

$$K_p = \frac{1}{1^2 \text{ atm}} \frac{\chi_{NH_3}^2}{\chi_{N_2} \cdot \chi_{H_2}^3} = \frac{1}{1 \text{ atm}} \cdot C$$

$$K_p^\circ = \frac{1}{(2 \text{ atm})^2} \left(\frac{\chi_{NH_3}^2}{\chi_{N_2} \cdot \chi_{H_2}^3} \right)^0 = \frac{1}{(2 \text{ atm})^2} \cdot C^\circ$$

Per il principio di Lavoisier si deve avere $K_p = K_p^\circ$

$$\frac{1}{1 \text{ atm}} C = \frac{1}{(2 \text{ atm})^2} C^\circ \quad \Rightarrow \quad \frac{C^\circ}{C} = 2^2 = 4$$

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}}$$

Aumentando la pressione aumenta la quantità di ammoniaca rispetto alla quantità di reagenti, dunque la reazione si sposta a destra. Aumentando la pressione diminuisce però il volume.

La velocità dipende dal variare delle concentrazioni nel tempo: $v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$. Negli esperimenti si tiene costante la concentrazione di un reagente mentre si varia la concentrazione dell'altro reagente, osservando il variare della velocità di reazione. Se la velocità della reazione mantenendo costante [A] e variando [B] non cambia, allora B non influisce sulla cinetica della reazione; se invece moltiplicando la concentrazione di B per 2, 3, 4 si nota che la velocità quadruplica di volta in volta allora l'ordine di B sarà $y=2$ e così via.

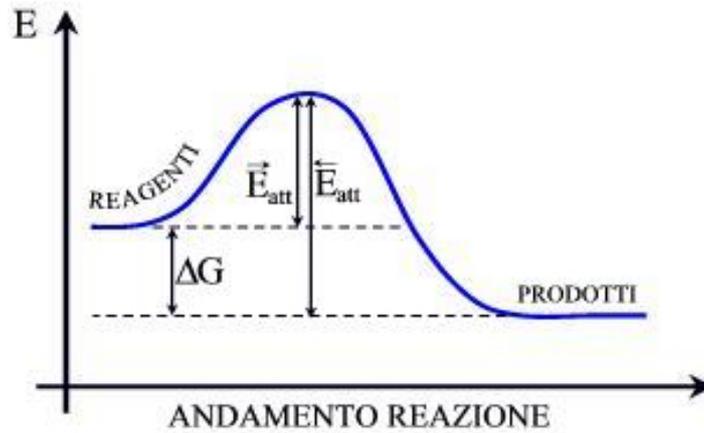
Energia di attivazione e teoria cinetica dei gas.

Un composto si dice in stato di transizione o complesso attivato, quando pur esistendo, non è stabile e quindi possiede un'energia piuttosto elevata. Abbiamo visto l'esistenza di una barriera energetica che si oppone alla formazione dei prodotti.



I reagenti devono infatti superare tale barriera (o collina di energia libera) per arrivare ai prodotti. La reazione avviene solo se le molecole possiedono sufficiente energia cinetica per superare la barriera. Si definisce energia di attivazione l'energia cinetica necessaria affinché le molecole diano luogo alla reazione. In una reazione chimica si possono dunque definire due diverse energie di attivazione a seconda che si consideri la reazione da sinistra a destra o viceversa, e queste hanno generalmente valori differenti. La velocità della reazione, in qualsiasi verso essa avvenga, ha una stretta dipendenza con

questa energia di attivazione, poiché come si intuisce, più saranno le molecole che possiedono tale energia, più la reazione sarà veloce.



\vec{E}_{att} : energia di attivazione per la reazione

reagenti → *prodotti*

$$\vec{v} = \vec{k} [\dots]$$

\overleftarrow{E}_{att} : energia di attivazione per la reazione

prodotti → *reagenti*

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} [\dots]$$

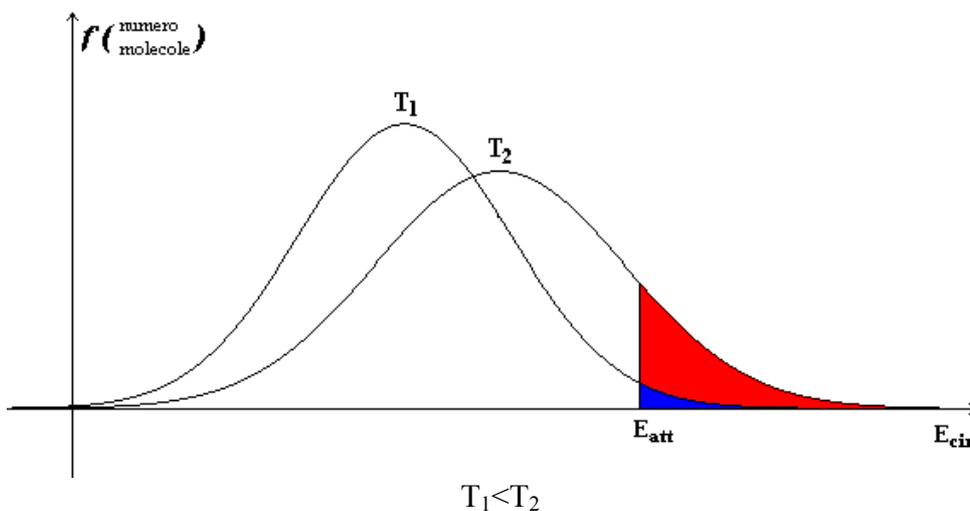
Se l'energia cinetica delle molecole non è sufficiente allora la reazione non può superare la collina di energia libera per cui non si muove dallo stato iniziale.



Se invece l'energia cinetica delle molecole è sufficiente allora la reazione supera la collina di energia libera per cui avviene la reazione completa.



La **teoria cinetica dei gas** (*Maxwell-Boltzmann*) esprime il numero di molecole che possiedono una determinata energia cinetica ad una data temperatura.



$$N_{E_{CIN}} = N_{TOT} \cdot e^{-\frac{E_{CIN}}{R \cdot T}}$$

N.B. N_{TOT} è il numero totale di particelle prese in considerazione

Il grafico esprime l'andamento del numero di molecole (area sottesa alla curva) in funzione dell'energia cinetica da esse posseduta. Alla variazione della temperatura corrisponde una famiglia di curve; con l'aumento di T la curva gaussiana si abbassa allargandosi alla base: poiché l'aria sottesa rappresenta il numero totale di molecole, essa deve rimanere costante. Solo le molecole che possiedono un'energia cinetica maggiore dell'energia di attivazione possono reagire e quindi dare urti efficaci. Scelto un determinato valore di energia di attivazione, aumentando la temperatura aumenta anche l'area sottesa alla curva che supera tale valore di energia, e quindi il numero di molecole che possono superare la barriera energetica che si oppone alla reazione ($E_{CIN} \geq E_{att}$). La velocità della reazione è proporzionale al numero di molecole che posseggono un'energia cinetica almeno pari all'energia di attivazione. Il numero di questa molecole è dato dalla legge di distribuzione di Maxwell-Boltzmann:

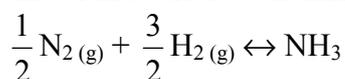
$$N_{E_{CIN}} = N_{TOT} \cdot e^{-\frac{E_{CIN}}{R \cdot T}}$$

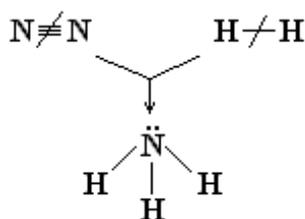
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{CIN}}{R \cdot T}}$$

$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n = A \cdot e^{-\frac{E_{CIN}}{R \cdot T}} \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

Il parametro A è detto fattore preesponenziale o fattore sterico e tiene conto del punto in cui, nelle molecole grandi, avviene lo scontro.

Es. La sintesi industriale dell'ammoniaca è una reazione non elementare lenta.

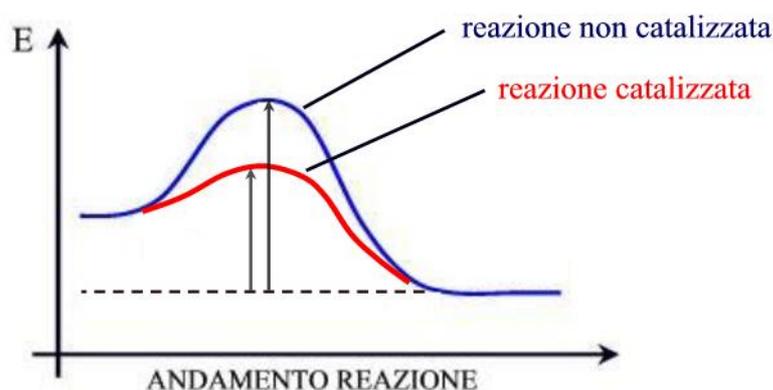




Per creare ammoniaca si devono rompere prima i legami nelle molecole di N_2 e H_2 , per poi arrivare alla formazione di NH_3 .

I catalizzatori.

Per rendere la reazione più veloce si potrebbe aumentare la temperatura, ma come si è visto dall'analisi termodinamica della reazione, tale aumento è sfavorevole alla spontaneità della reazione. Si deve ricorrere quindi all'introduzione di agenti esterni chiamati catalizzatori. I catalizzatori sono dei composti che aumentano la velocità del processo e che, una volta finito il processo, rimangono inalterati. Ci sono catalizzatori positivi che rendono la reazione più veloce, e catalizzatori negativi, che invece la rendono più lenta (vi sono infatti reazioni "violente" che vanno rallentate). I catalizzatori influiscono unicamente sull'energia di attivazione in modo da variare il meccanismo della reazione. La reazione di formazione dell'ammoniaca è lenta poiché i legami da rompere sono stabili; il catalizzatore deve perciò contribuire alla rottura dei legami H_2 e N_2 . Il catalizzatore utilizzato per questa reazione è il ferro; questo si lega ai due gas, assorbendoli su di sé. Il ferro indebolisce i legami dei gas facendoli diventare atomi che poi si combineranno tra loro dando luogo all'ammoniaca. Alla fine il catalizzatore rimarrà comunque inalterato. Il ferro viene finemente polverizzato in modo da aumentarne la superficie di contatto col gas ed aumentando in tal modo la velocità di reazione.



Un processo commercialmente valido per la produzione industriale dell'ammoniaca prevede una temperatura di $450 \div 500^\circ\text{C}$ ed una pressione di $100 \div 350$ atm; come catalizzatore si possono utilizzare polveri di ferro oppure K_2CO_3 . A queste condizioni abbiamo una percentuale di NH_3 nel reattore vicina al 47%. Il processo di produzione è fatto in modo che la reazione non giunga mai all'equilibrio poiché si allontana man mano che si forma l'ammoniaca. Sottraendo di continuo il prodotto la reazione non potrà mai stabilizzarsi. Per sottrarre l'ammoniaca la si raffredda fino a portarla allo stato

liquido, il quale non influisce sull'equilibrio gassoso (equilibrio omogeneo) poiché diventa liquida prima dei reagenti vista la natura polare della molecola; a questo punto la si può sottrarre dal reattore senza influire sulla reazione. Gli equilibri eterogenei riguardano invece le soluzioni come l'NaCl in acqua, in questo caso si hanno un solido ed un liquido, dove entrambe non hanno concentrazione molare.

In conclusione

L'aspetto termodinamico di una reazione riguarda la differenza di energia tra prodotti e reagenti, oltre alla comprensione della spontaneità di un processo (se lo è e di quanto) e dell'equilibrio. La termodinamica chimica ci dice anche la quantità massima di lavoro recuperabile da una reazione (ΔG). Tutto questo avviene grazie allo studio di variabili macroscopiche (P, T, V...). La cinetica chimica dà invece informazioni sulla velocità di una reazione ed il suo studio non può prescindere dalle strutture molecolari in gioco nella reazione. La velocità è influenzata positivamente dall'aumento di temperatura e concentrazione dei reagenti.