

CINETICA CHIMICA

Introduzione

La cinetica chimica è una branca della chimica che si occupa di esaminare quali sono i fattori che influiscono sul tempo affinché una data reazione giunga a completezza. Quando si parla di cinetica si parla dunque della velocità con cui la concentrazione dei reagenti varia nel tempo.

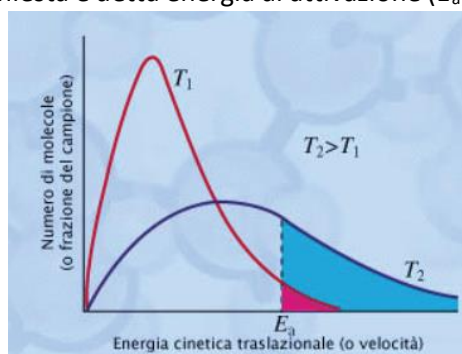
Parametri “macroscopici”

La velocità di una reazione chimica dipende principalmente da tre fattori:

1. Concentrazione dei reagenti = maggiore è la concentrazione maggiore è la velocità di reazione questo perché aumentando la concentrazione aumenta la frequenza con cui le molecole dei reagenti si scontrano tra loro e ciò comporta un incremento della velocità.
2. Temperatura della reazione = maggiore è la temperatura, maggiore è la velocità di reazione poiché aumentando la temperatura aumenta anche l'energia cinetica delle molecole e quindi aumenta la frequenza e l'energia con la quale si scontrano tra loro
3. Superficie dei reagenti = maggiore è a superficie, maggiore è la velocità di reazione
4. Lo stato fisico dei reagenti = i reagenti per reagire devono essere in contatto tra loro. Più velocemente si urtano facilmente reagiscono. Quando i reagenti sono presenti in fasi differenti la reazione è limitata dalla zona in cui avviene il contatto; quindi reazioni che coinvolgono i solido avvengono più velocemente se l'area del solido è più ampia
5. Presenza di un catalizzatore = i catalizzatori sono sostanze che aumentano la velocità della reazione senza essere consumate e quindi senza partecipare attivamente alla reazione

Parametri “microscopici” – meccanismo di reazione

A livello molecolare la velocità di una reazione dipende dalla frequenza degli urti fra le molecole. Più è alta la frequenza degli urti maggiore sarà la velocità di reazione. Affinché un urto conduca a reazione deve tuttavia avvenire a un'energia sufficiente per allungare i legami ad una lunghezza critica e con l'orientamento adeguato per consentire la formazione dei nuovi legami nelle posizioni appropriate. Dunque solo gli urti la cui energia di collisione supera un certo valore critico, sono efficaci per la formazione di molecole di prodotti. Questa energia minima richiesta è detta energia di attivazione (E_a) e varia al variare della reazione. Quando la temperatura è bassa solo una piccola frazione di molecole raggiunge questo valore critico. Dunque la velocità di molte reazioni aumenta rapidamente all'aumentare della temperatura. Arrhenius propose una formula per conoscere la velocità di reazione k : $k = Ae^{-E_a/RT}$. In questa formula A è il fattore di frequenza, costante o quasi al variare della temperatura, con cui avvengono gli scontri fra molecole. All'aumentare di E_a , k diminuisce quindi anche la velocità della reazione diminuisce all'aumentare di E_a .



Velocità di reazione

La velocità di reazione è definita come la variazione della concentrazione dei reagenti o dei prodotti nell'unità di tempo. Si definisce velocità media il rapporto tra la variazione della concentrazione dei reagenti e dei prodotti diviso il tempo trascorso.

Prendendo in considerazione una qualsiasi reazione: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

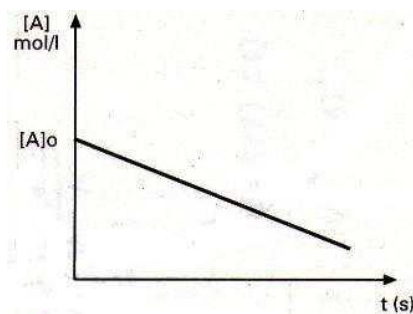
Si definisce velocità istantanea = $-\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = -\frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = -\frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} = k [A]^m [B]^n$

dove k è detta costante di velocità e varia con la temperatura, non dipende dalla concentrazione. Gli esponenti m ed n (non prevedibili dalla forma dell'equazione chimica, ma solo sperimentalmente) in una legge di velocità come quella sopra citata sono detti ordini di reazione. L'ordine globale di reazione è dato dalla somma degli ordini rispetto ad ogni reagente che figura nella legge di velocità.

Reazione di ordine zero

La legge cinetica delle reazioni di ordine zero è data dalla seguente relazione matematica: $k[R]^0 = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$ da cui risulta che la velocità di reazione dipende dalla concentrazione dei reagenti. È possibile anche conoscere il tempo necessario affinché la concentrazione iniziale dimezzi: $t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2k}$

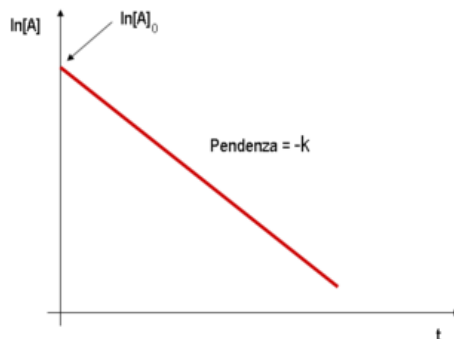
Riportando in un sistema di assi cartesiani la $[A]$ in funzione del tempo t , si ottiene una retta con pendenza $-k$.



Reazione del primo ordine

Nella reazione di primo ordine la velocità dipende dalla concentrazione di un singolo reagente elevato ad uno. Per una reazione del primo ordine la legge di velocità può essere espressa come: $v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$. Integrando questa espressione possiamo ottenere una relazione che mette in relazione la concentrazione di A all'inizio della reazione alla relativa contrazione ad un generico tempo t : $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$.

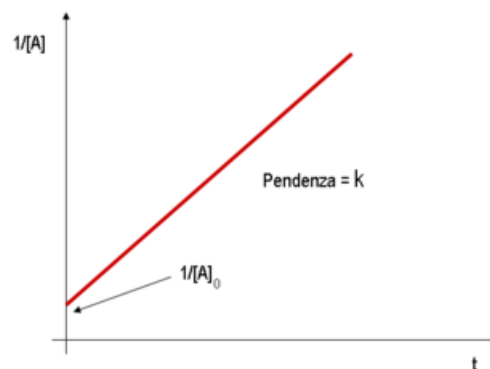
Il tempo necessario affinché la concentrazione dei reagenti si dimezzi si calcola: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,6931}{k}$



Reazione del secondo ordine

Nella reazione di primo ordine la velocità dipende dalla concentrazione di un singolo reagente elevato alla seconda. Per una reazione del primo ordine la legge di velocità può essere espressa come: $v = k[A]^2$. Integrando questa espressione possiamo ottenere una relazione che mette in relazione la concentrazione di A all'inizio della reazione alla relativa contrazione ad un generico tempo t : $\frac{1}{[A_t]} - \frac{1}{[A_0]} = kt$.

Il tempo necessario affinché la concentrazione dei reagenti si dimezzi si calcola: $t_{1/2} = \frac{1}{k[A_0]}$



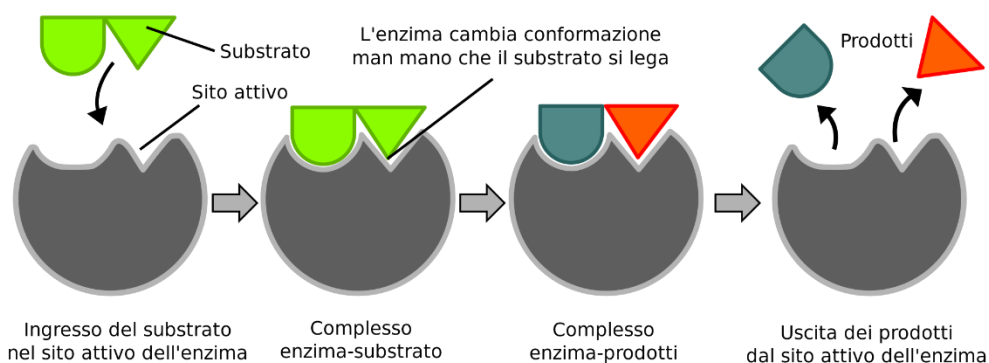
Catalisi e catalizzatori

I catalizzatori sono sostanze che, aggiunte in piccole quantità ad una reazione chimica, modificano il valore della velocità di reazione senza venir consumati durante la reazione stessa, non compaiono nelle equazioni globali di reazione e non provocano variazioni del valore della costante di equilibrio.

I catalizzatori possono essere distinti in due categorie:

- Catalizzatori eterogenei = il catalizzatore si trova in una fase diversa da quella dei reagenti e dei prodotti
- Catalizzatori omogenei = il catalizzatore si trova nella stessa fase dei reagenti e dei prodotti

La catalizzazione abbassa E_a e varia le formazioni degli intermedi di reazione cioè. Gli enzimi sono esempi di catalizzatori.



Reazione a catena

Una qualunque reazione procede attraverso una serie di stadi elementari, alcuni dei quali si ripetono più volte. Gli stadi principali sono tre:

1. Inizio catena = si formano uno o più intermedi di reazione
2. Propagazione catena = si formano i prodotti e si generano gli intermedi
3. Termine catena = gli intermedi si combinano formando un prodotto stabile

Le reazioni a catena in cui il numero degli intermedi di reazione, formati in uno o più stadi di propagazione, aumenta, sono dette reazioni a catena ramificata. Molte reazioni industriali di sintesi di polimeri sono reazioni a catena.