

# CINETICA CHIMICA E CATALISI



VELOCITA' di REAZIONE : variazione, nell'unità di tempo, della **concentrazione** delle sostanze reagenti A e B

Tale velocità dipende dai seguenti fattori:

- natura e concentrazione dei reagenti
- temperatura
- eventuale presenza di catalizzatori
- stato di suddivisione dei reagenti

## **TEORIA DEGLI URTI**

Una reazione può avvenire solo quando le molecole dei reagenti **si urtano** e la sua **velocità** dipende dall'energia di tali urti e dalla frazione di questi che risulta efficace ai fini della reazione

Affinché l'**urto** tra due molecole A e B risulti **efficace** devono venire soddisfatte le seguenti condizioni:

- A e B devono possedere un'energia media sufficiente (fattore ENERGETICO)
- A e B devono urtarsi con un'orientazione reciproca corretta (fattore STERICO)

All'aumentare della concentrazione dei reagenti aumenta il numero di **urti effettivi** tra A e B e quindi anche il numero di **urti efficaci**, con conseguente aumento della **velocità di reazione**

**Equazione cinetica**             $v = k [ A ] [ B ]$

La velocità di reazione  $v$  diminuisce al decrescere delle concentrazioni dei reagenti  $[ ]$  (esprese in mol/l), fino ad annullarsi per la loro scomparsa

La COSTANTE di VELOCITA'  $k$ , detta anche VELOCITA' SPECIFICA, variabile da reazione a reazione, è funzione della **temperatura** e non dipende dalle concentrazioni dei reagenti



$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

dove  $\alpha$  e  $\beta$  non sono necessariamente uguali ad  $a$  e  $b$

L'ORDINE DI REAZIONE, dato dalla sommatoria degli esponenti che compaiono nell'equazione cinetica, è **determinabile solo per via sperimentale**, poiché tali esponenti spesso non coincidono con i coefficienti stechiometrici della reazione

## DIPENDENZA DELLA COSTANTE DI VELOCITA' DALLA TEMPERATURA

Legge empirica sulla velocità di reazione  
(J. Van't Hoff)

“Un aumento di temperatura di circa 10°C **raddoppia** o **triplica** la velocità di una reazione”

EQUAZIONE DI ARRHENIUS  
(1889)

$$k = a e^{-(E_a/RT)}$$

$E_a$  è l' ENERGIA di ATTIVAZIONE propria della reazione ed è indipendente da P, T, [ ]

$R$  è la costante dei gas (**8,31 J/K mol**)

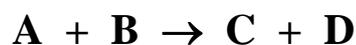
$a$  è il **fattore di frequenza** o “preesponenziale” che tiene conto della frequenza degli urti e della loro efficacia, sulla base dell'orientazione reciproca delle molecole reagenti

Secondo la **teoria degli urti** una reazione può avere luogo a condizione che le molecole reagenti si urtino con un' **energia cinetica media** almeno **pari** all' **energia di attivazione** della reazione e secondo direzioni opportune

In caso contrario le molecole si limitano a urtarsi senza interagire

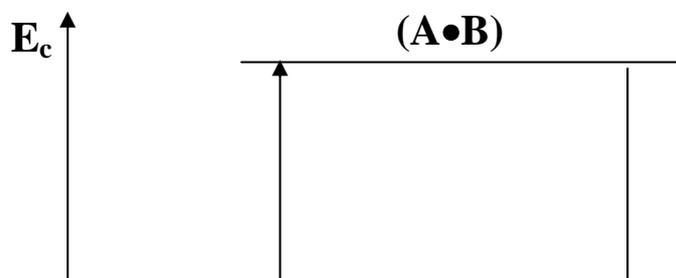
ENERGIA di ATTIVAZIONE : **Sovrappiù di energia** delle

molecole reagenti, rispetto alla loro energia cinetica media, necessario per potersi trasformare nei prodotti di reazione



$(A \bullet B)$  è lo stato intermedio del sistema, al quale corrisponde un'energia massima. Viene definito **stato di transizione** o **complesso attivato**

**Energia**





FASE : porzione di materia chimicamente e fisicamente **omogenea** in ogni suo punto

CATALISI OMOGENEA: se i reagenti ed il catalizzatore costituiscono un'**unica fase**

CATALISI ETEROGENEA: se i reagenti ed il catalizzatore costituiscono **più di una fase**

CATALISI POSITIVA: quando la **diminuzione** di  $E_a$  porta ad un **aumento** della velocità di reazione

CATALISI NEGATIVA: quando un **aumento** di  $E_a$  porta ad una **diminuzione** della velocità di reazione

**CATALIZZATORE** : sostanza in grado di influenzare la velocità di una reazione chimica pur senza prendervi parte e che presenta le seguenti caratteristiche:

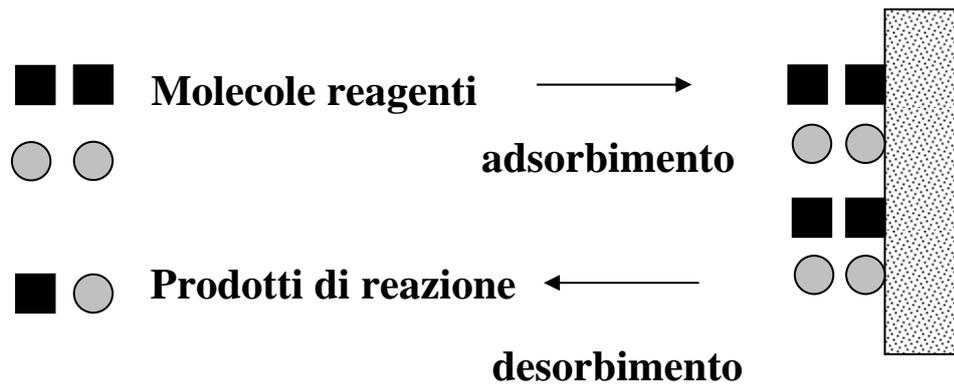
- rimane **inalterato** a fine reazione
- è presente in **quantità** trascurabile rispetto ai reagenti
- modifica la **velocità** di una reazione ma non rende possibile una reazione **termodinamicamente vietata**
- non influenza l'**equilibrio chimico** poiché il catalizzatore accelera sia la reazione diretta che quella inversa

**CATALISI ETEROGENEA**

I più comuni catalizzatori eterogenei sono costituiti da solidi porosi o finemente polverizzati che vengono utilizzati per controllare reazioni in fase gassosa o in fase liquida

Lo stadio che limita la velocità ha luogo sulla superficie del catalizzatore solido e, per questo, la catalisi eterogenea viene anche detta **catalisi di superficie**

Le molecole dei reagenti, legandosi alla superficie del catalizzatore, **indeboliscono i propri legami** e possono così prendere parte, più facilmente, ad una reazione con un'altra molecola



In assenza di catalizzatore le stesse molecole, per poter reagire, dovrebbero possedere un'energia media **più elevata**

I catalizzatori possono **inattivarsi** in seguito al processo di **avvelenamento** che consiste nell'adsorbimento di una molecola sulla superficie catalitica tale da inibirne l'attività superficiale

I metalli pesanti, come ad esempio il piombo, sono potenti veleni di alcuni catalizzatori eterogenei